

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-278928
(P2001-278928A)

(43)公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	P I	マーク ⁸ (参考)
C 08 F 293/00		C 08 F 293/00	
A 01 G 9/14		A 01 G 9/14	S
13/02		13/02	D
B 32 B 27/32		B 32 B 27/32	Z
C 08 J 5/18	C E S	C 08 J 5/18	C E S
		審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 27 頁)	最終頁に統く

(21)出願番号 特願2001-16069(P2001-16069)

(22)出願日 平成13年1月24日 (2001.1.24)

(31)優先権主張番号 特願2000-18053(P2000-18053)

(32)優先日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 森 亮 二

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井

化学株式会社内

(72)発明者 守 里 倍

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井

化学株式会社内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 フィルムおよびシート

(57)【要約】

【課題】 柔軟性、粘着性、防曇性、耐熱性などの諸特性に優れたフィルムおよびシートを提供すること。

【解決手段】 本発明のフィルムまたはシートは、下記一般式 (I) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A) からなる。

P O - f - R ... (I)

(式中、P Oは、炭素原子数が2~20のオレフィンから導かれる繰返し単位からなり、重量平均分子量が2,000以上であるポリオレフィンセグメントを示し、fは、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合を示し、Rは、連鎖重合反応で得られ、重量平均分子量が500以上である官能性セグメントを示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で表されるオレフィン系ブロック共重合体(A)からなることを特徴とするフィルムまたはシート；

PO-f-R … (1)

(式中、POは、炭素原子数が2～20のオレフィンから導かれる繰返し単位からなり、重量平均分子量が2,000以上であるポリオレフィンセグメントを示し、fは、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合を示し、Rは、連鎖重合反応で得られ、重量平均分子量が500以上である官能性セグメントを示す。)。

【請求項2】請求項1に記載のオレフィン系ブロック共重合体(A)と、該(A)以外の熱可塑性樹脂(B)とを含む、オレフィン系重合体組成物(C)からなることを特徴とするフィルムまたはシート。

【請求項3】組成の異なる2層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートであって、これらの層のうち少なくとも1層が請求項1に記載のオレフィン系ブロック共重合体(A)からなる層であることを特徴とするフィルムまたはシート。

【請求項4】(a)請求項1に記載のオレフィン系ブロック共重合体(A)からなる層と、(b)熱可塑性樹脂層とから構成されてなることを特徴とする請求項3に記載のフィルムまたはシート。

【請求項5】上記熱可塑性樹脂層(b)が、ポリオレフィン、エチレン・極性基含有ビニル共重合体、ポリエステルおよびポリアミドから選ばれる少なくとも1種の樹脂層である請求項4に記載のフィルムまたはシート。

【請求項6】組成の異なる2層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートであって、これらの層のうち少なくとも1層が請求項2に記載のオレフィン系重合体組成物(C)からなる層であることを特徴とするフィルムまたはシート。

【請求項7】(b)熱可塑性樹脂層と、(c)請求項2に記載のオレフィン系重合体組成物(C)からなる層とから構成されてなることを特徴とする請求項6に記載のフィルムまたはシート。

【請求項8】上記熱可塑性樹脂層(b)が、ポリオレフィン、エチレン・極性基含有ビニル共重合体、ポリエステルおよびポリアミドから選ばれる少なくとも1種の樹脂層である請求項7に記載のフィルムまたはシート。

【請求項9】請求項1～8のいずれかに記載のフィルムまたはシートからなる、農業用フィルムまたはシート。

【請求項10】請求項1～8のいずれかに記載のフィルムまたはシートからなる、ラップ用フィルムまたはシート。

【請求項11】請求項1～8のいずれかに記載のフィルムまたはシートからなる、プロテクト用フィルムまたはシート。

【請求項12】請求項1～8のいずれかに記載のフィルムまたはシートからなる、シュリンク用フィルムまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィンセグメントと官能性セグメントとを含むオレフィン系ブロック共重合体からなるフィルムまたはシート、上記オレフィン系ブロック共重合体と熱可塑性樹脂とを含むオレフィン系重合体組成物からなるフィルムまたはシートに関するものである。また、本発明は、特定のオレフィン系ブロック共重合体または特定のオレフィン系重合体組成物からなり、柔軟性、透明性、粘着性、防曇性、耐熱性のいずれかに優れたフィルムまたはシートに関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】一般にポリオレフィンは、安価で、成形性、耐熱性、機械的特性、衛生適合性、耐水蒸気透過性などに優れ、成形品外観が良好であるなどの特長を有することから、押出し成形品、中空成形品などの包装材料に広く使用されている。ポリオレフィンは成形性に優れ、その成形品は耐熱性があるものの、柔軟性、透明性が低いため、内容物に傷が入ったり、内容物の外観が実物にくらべて劣るという問題があった。このため、例えば多層プラスチック容器の最外表面層に、加硫ゴムなどの軟質な組成物を張り合わせたり、また、多層容器の最外層に酢酸ビニル樹脂を積層することにより、ポリオレフィンの柔軟性、透明性を改良する試みがなされていた。

【0003】しかしながら、上記方法では、性能は十分であるとは言い難く、また用途によってはより優れた防曇性、粘着性などが要求されていた。

【0004】

【発明の目的】本発明は、上記問題点を解決し、柔軟性、透明性、粘着性、防曇性および耐熱性のいずれかに優れたフィルムまたはシートを提供することを目的とする。

【0005】

【発明の概要】本発明のフィルムまたはシートは、下記一般式(1)で表されるオレフィン系ブロック共重合体(A)からなることを特徴としている。

PO-f-R … (1)

(式中、POは、炭素原子数が2～20のオレフィンから導かれる繰返し単位からなり、重量平均分子量が2,000以上であるポリオレフィンセグメントを示し、fは、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合を示し、Rは、連鎖重合反応で得られ、重量平均分子量が500以上である官能性セグメントを示す。)。

【0006】本発明の他の態様に係るフィルムまたはシートは、上記オレフィン系ブロック共重合体(A)と該(A)以外の熱可塑性樹脂(B)とを含む、オレフィン

系重合体組成物 (C) からなることを特徴としている。さらに、本発明の他の態様に係るフィルムまたはシートは、組成の異なる2層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートであって、これらの層のうち少なくとも1層が、上記オレフィン系ブロック共重合体 (A) または上記オレフィン系重合体組成物 (C) からなる層であることを特徴としている。

【0007】本発明では、上述の組成の異なる2層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートが、

(a) 上記オレフィン系ブロック共重合体 (A) からなる層と、(b) 熱可塑性樹脂層とから構成されていることも好ましい。また本発明では、上述の組成の異なる2層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートが、(b) 熱可塑性樹脂層と、(c) 上記オレフィン系重合体組成物 (C) からなる層とから構成されていることも好ましい。

【0008】さらに本発明では、上記熱可塑性樹脂層が、ポリオレフィン、エチレン・極性基含有ビニル共重合体、ポリエステルおよびポリアミドから選ばれる少なくとも1種の樹脂層であることも好ましい。このような本発明のフィルムまたはシートは、農業用、ラップ用、プロテクト用およびシュリンク用などの用途に好適に用いることができる。

【0009】

【発明の具体的な説明】以下、本発明について具体的に説明する。本発明に係るフィルムおよびシートは、下記一般式 (I) で表されるオレフィン系ブロック共重合体 (A) を含有する。

PO-f-R … (I)

(式中、POは、炭素原子数が2～20のオレフィンから導かれる繰返し単位からなり、重量平均分子量が2,000以上であるポリオレフィンセグメントを示し、fは、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合を示し、Rは、連鎖重合反応で得られ、重量平均分子量が500以上である官能性セグメントを示す。)。

【0010】まずは、上記式 (I) で示されるオレフィン系ブロック共重合体 (A) について説明する。上記式 (I) において、POは、炭素原子数が2～20のオレフィンから導かれる繰返し単位からなり、重量平均分子量が2,000以上であるポリオレフィンセグメントを示す。詳しくは、POは、炭素原子数が2～20の直鎖状α-オレフィンおよび/または炭素原子数が2～20の環状オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの単独重合体または共重合体である。このポリオレフィンセグメントが立体規則性を有する場合は、アイソタクティックポリオレフィン、シンジオタクティックポリオレフィンのいずれであってもよい。

【0011】炭素原子数が2～20のオレフィンとしては、例えば直鎖状または分岐状のα-オレフィン、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、非共役

ジエンなどが挙げられる。直鎖状または分岐状のα-オレフィンとして具体的には、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数2～2

10 0、好ましくは2～10のものが挙げられる。

【0012】環状オレフィンとしては、シクロヘキサン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、ビニルシクロヘキサンなどの炭素原子数が3～20、好ましくは5～15のものが挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、およびα-メチルスチレン、α-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノまたはポリアルキルスチレンが挙げられる。

【0013】共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエンなどの炭素原子数が4～20、好ましくは4～10のものが挙げられる。非共役ジエンとしては、例えば1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6

20 -メチル-1,5-ヘブタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン (DMDT)、ジシクロペニタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-

エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソブロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソブロピリデン-5-ノルボルネン、2-ブロペニル-2,2-ノルボル

40 ナジエンなどの炭素原子数5～20、好ましくは5～10のものが挙げられる。

【0014】このポリオレフィンセグメントは、重量平均分子量が通常2,000以上、好ましくは2,000～10,000,000、より好ましくは10,000～1,000,000の範囲にあることが望ましい。ポリオレフィンセグメントとしては、エチレン単独重合体、エチレン・α-オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・DM DT共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・DM DT共重合体、エチレン・環状オレフィン

50

・プロピレン・共役ジエン共重合体、エチレン・環状オレフィン・プロピレン・共役ポリエン共重合体、エチレン・芳香族ビニル共重合体、エチレン・芳香族ビニル・共役ポリエン共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体、アタクティックプロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体、ブテン・エチレン共重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ペンテン単独重合体などの4-メチル-1-ペンテン系重合体などが好ましい。

【0015】上記一般式(1)中、fは、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、これらのうちエーテル結合があることが好ましい。このようなf部には、下記連鎖重合反応、例えば開環重合反応、ラジカル重合反応またはイオン重合反応で得られた構造の一部が含まれる場合がある。このf部は、上記ポリオレフィンセグメントと下記官能性セグメントとを化学的に結合している。

【0016】上記一般式(1)中、Rは、ラジカル重合反応、開環重合反応またはイオン重合反応で得られ、重量平均分子量が500以上である官能性セグメントであり、不飽和炭化水素を含む繰返し単位および/またはヘテロ原子を含む繰返し単位を含む官能性セグメントであることが好ましく、ラジカル重合反応または開環重合反応で得られることがより好ましい。また上記P0とRとは、異なる重合体からなるセグメントであることが好ましい。

【0017】官能性セグメントであるR部を形成する繰返し単位は、メチルメタクリレート(MMA)、エチルメタクリレート(EMA)、ブチルメタクリレート、ビニルアクリレート(VA)、ブチルアクリレート(BA)、スチレン、アクリロニトリル、ビニルアセテートなどのラジカル重合性モノマーから導かれる繰返し単位；ラクトン類、ラクタム類、2-オキサゾリン類、シクロエーテル類、例えば β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 δ -バレオラクトン、グリコライド、ラクチド、 ϵ -カブロラクトン、 α -ビロリドン、 γ -ブチロラクタム、 ϵ -カブロラクタム、エチレンオキサイド、ブロピレンオキサイド、エピクロロヒドリン、オキセタン、テトラヒドロフラン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどの開環重合性モノマーから導かれる繰返し単位などが挙げられる。官能性セグメントであるR部は、これらのモノマーが単独または2種以上共重合して形成される。

【0018】また、イオン重合性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル、アクリルアミドなどのアニオン重合性モノマーなどが挙げられる。この官能性セグメントは、重量平均分子量(Mw)が通常500以上、好ましくは500~1,000,50

000、より好ましくは2,000~1,000,000の範囲にあることが望ましい。

【0019】官能性セグメントとして具体的には、スチレン単独重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体などのスチレン系重合体、酢酸ビニルエステル系重合体；アクリル酸エステル系重合体；メチルメタクリレート単独共重合体などのメタクリル酸エステル系重合体；ビニルホルムアミド系重合体；アクリルアミド系重合体、環状エステル系重合体；環状アミド系重合体；環状エーテル系重合体；オキサゾリン系重合体；含フッ素系重合体などからなるセグメントが挙げられる。

【0020】官能性セグメントは、オレフィン系ブロック共重合体(A)に対して、好ましくは0.01~9.99重量%、好ましくは1~9.9重量%、より好ましくは1~9.5重量%の量で含まれることが好ましい。本発明で用いられるオレフィン系ブロック共重合体

(A)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230°C、荷重2.16kg)は、通常0.01~200g/10分、好ましくは0.05~100g/10分、さらに好ましくは0.05~80g/10分であることが望ましい。

【0021】このようなオレフィン系ブロック共重合体(A)は、本発明のフィルムおよびシートが農業用フィルムまたはシートである場合には、上記式(1)中のポリオレフィンセグメント(P0部)がエチレン系重合体またはプロピレン系重合体であることが好ましく、例えば、エチレンと炭素原子数3以上の α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。ポリオレフィンセグメントがエチレンと炭素原子数3以上の α -オレフィンとの共重合体である場合には、エチレン/炭素原子数3以上の α -オレフィンのモル比は、9.9~0.1~80/20程度であるのが好ましい。このようなポリオレフィンセグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、10,000~1,000,000、好ましくは30,000~800,000であることが望ましい。

【0022】また、上記式(1)中のf部が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましい。さらに、上記式(1)中の官能性セグメント(R部)が、アクリル酸エステル系重合体、メタクリル酸エステル系重合体、環状エステル系重合体、環状アミド系重合体、環状エーテル系重合体またはオキサゾリン系重合体であることが好ましく、ポリアルキレングリコールであることがより好ましく、ポリエチレングリコールであるのが特に好ましい。このような官能性セグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、500~50,000、好ましくは2,000~300,000であることが望ましい。

【0023】このような条件を満たすオレフィン系ブロック共重合体(A)を用いて得られる農業用フィルムまたはシートは、特に透明性、耐熱性、防雲性に優れるた

め好ましい。また、本発明のフィルムおよびシートがラップ用またはストレッチ用のフィルムまたはシートである場合には、オレフィン系ブロック共重合体（A）は、上記式（I）中のポリオレフィンセグメント（PO部）がエチレン系重合体、プロピレン系重合体または4-メチル-1-ペンテン系重合体であることが好ましく、プロピレンとエチレンまたは炭素原子数4以上の α -オレフィンとの共重合体であるのが特に好ましい。ポリオレフィンセグメントが、プロピレンと、エチレンまたは炭素原子数4以上の α -オレフィンとの共重合体である場合には、その比率（モル比）は、100/0~80/20、好ましくは、98/2~85/15であるのが望ましい。このようなポリオレフィンセグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、10,000~1,000,000、好ましくは50,000~500,000であることが望ましい。また、上記式（I）中のf部が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましい。さらに、上記式（I）中の官能性セグメント（R部）が、ステレン系重合体、アクリル酸エステル系重合体、メタクリル酸エステル系重合体、環状エステル系重合体、環状アミド系重合体、環状エーテル系重合体またはオキサゾリン系重合体であることが好ましく、（メタ）アクリル酸エステルの重合体であることがより好ましく、特にブチルアクリレートの共重合体であることが好ましい。このような官能性セグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、500~500,000、好ましくは2,000~300,000であることが望ましい。

【0024】このような条件を満たすオレフィン系ブロック共重合体（A）を用いて得られるラップ用またはストレッチ用のフィルムまたはシートは、特に透明性、復元性および引き裂き性に優れるため好ましい。さらに、本発明のフィルムおよびシートがプロテクト用フィルムまたはシートである場合には、オレフィン系ブロック共重合体（A）は、上記式（I）中のポリオレフィンセグメント（PO部）が、エチレン系重合体、プロピレン系重合体または4-メチル-1-ペンテン系重合体であることが好ましく、エチレン、プロピレンまたは4-メチル-1-ペンテンと、炭素原子数が2~10の直鎖状 α -オレフィンおよび/または環状オレフィンとの共重合体であることがより好ましく、エチレンと炭素原子数3以上の α -オレフィンとの共重合体などのエチレン系共重合体またはプロピレン系共重合体が特に好ましい。ポリオレフィンセグメントがエチレンと炭素原子数3以上の α -オレフィンとの共重合体である場合には、エチレン/炭素原子数3以上の α -オレフィンのモル比は、99.9/0.1~70/30程度であるのが好ましい。また、ポリオレフィンセグメントが、エチレンと炭素原子数3以上の α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合体である場合には、エチレン/炭素原子数3以上の α -オレフィンとのモル比は、100/0~50/50程度であるのが好ましい。

イのモル比が100/0~50/50の範囲であって、かつ、エチレン/環状オレフィンのモル比が100/0~50/50の範囲であるのが好ましい。さらに、ポリオレフィンセグメントがプロピレンとエチレンまたは炭素原子数4以上の α -オレフィンとの共重合体である場合には、プロピレンとその他の α -オレフィンとのモル比が、100/0~70/30程度であるのが好ましい。このようなポリオレフィンセグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、10,000~800,000、好ましくは30,000~500,000であることが望ましい。

【0025】また、上記式（I）中のf部が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましい。さらに、上記式（I）中の官能性セグメント（R部）が、アクリル酸エステル系重合体、メタクリル酸エステル系重合体、環状エステル系重合体、環状エーテル系重合体またはオキサゾリン系重合体であることが好ましく、環状エステルを開環重合して得られる重合体がより好ましく、カブロラクトンの重合体が特に好ましい。このような官能性セグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、500~500,000、好ましくは2,000~400,000であることが望ましい。

【0026】このような条件を満たすオレフィン系ブロック共重合体（A）を用いて得られるプロテクト用フィルムまたはシートは、特に透明性、粘着性および耐傷つき性に優れるため好ましい。また、本発明のフィルムおよびシートがシュリンク用フィルムまたはシートである場合には、オレフィン系ブロック共重合体（A）は、上記式（I）中のポリオレフィンセグメント（PO部）がエチレン系重合体またはプロピレン系重合体であることが好ましく、特に好ましくは、エチレンまたはプロピレンと、炭素原子数が2~10の直鎖状 α -オレフィンおよび/または環状オレフィンとの共重合体であることが望ましい。ポリオレフィンセグメントがエチレンと炭素原子数3以上の α -オレフィンとの共重合体である場合には、エチレン/炭素原子数3以上の α -オレフィンのモル比は、100/0~70/30程度であるのが好ましい。また、ポリオレフィンセグメントが、エチレンと炭素原子数3以上の α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合体である場合には、エチレン/炭素原子数3以上の α -オレフィンのモル比が100/0~50/50の範囲であって、かつ、エチレン/環状オレフィンのモル比が100/0~50/50の範囲であるのが好ましい。さらに、ポリオレフィンセグメントがプロピレンとエチレンまたは炭素原子数4以上の α -オレフィンとの共重合体である場合には、プロピレンとその他の α -オレフィンとのモル比が、100/0~50/50程度であるのが好ましい。このようなポリオレフィンセグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、10,000~1,000,000、好ましくは50,000~7

00,000であることが望ましい。

【0027】また、上記式(I)中のf部が、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合であることが好ましい。さらに、上記式(I)中の官能性セグメント(R部)が、アクリル酸エステル系重合体、メタクリル酸エステル系重合体、アクリル酸アミド系重合体、環状エステル系重合体、環状エーテル系重合体または含フッ素系重合体であることが好ましく、(メタ)アクリル酸エステルから得られる重合体が特に好ましい。このような官能性セグメントのGPCにより得られる重量平均分子量は、500~500,000、好ましくは2,000~300,000であることが望ましい。

【0028】このような条件を満たすオレフィン系ブロック共重合体(A)を用いて得られるシュリンク用フィルムまたはシートは、特に透明性および収縮性に優れるため好ましい。次に、このようなオレフィン系ブロック共重合体(A)の製造方法について説明する。

【0029】本発明で用いられるオレフィン系ブロック共重合体(A)は、例えば、まず末端に13族元素が結合したポリオレフィンを製造し、次いで該ポリオレフィンの存在下に、連鎖重合反応、例えばラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの活性種を形成させてこれらの反応を行うことにより製造することができる。

【0030】末端に13族元素が結合したポリオレフィンを製造するには、まず遷移金属による配位重合を行うのが好ましい。例えば、従来公知のオレフィン重合用触媒の存在下に、上述したような炭素原子数が2~20のオレフィンを単独重合または共重合させることができる。ここで製造されるポリオレフィンが、オレフィン系ブロック共重合体(A)のポリオレフィンセグメント(以下「PO部」ということがある。)となる。

【0031】従来公知のオレフィン重合用触媒としては、TiCl₄系触媒、MgCl₂担持型TiCl₄系触媒、メタロセン系触媒、ポストメタロセン系触媒などが挙げられ、メタロセン系触媒を用いることが好ましい。好ましく用いられるメタロセン系触媒としては、従来公知のメタロセン系触媒が挙げられ、メタロセン系触媒の例としては、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のメタロセン化合物が挙げられる。メタロセン化合物は、使用条件下で液状のものでも固体状のものでも使用することができる。また、これらは単一化合物である必要はなく、他の化合物に担持されていてもよいし、他の化合物との均質混合物であってもよく、さらに他の化合物との錯化合物や複合物であってもよい。

【0032】ポリオレフィンの製造には、従来公知のメタロセン系触媒の中でも、C2対称またはC1対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物を使用することが好ましい。C2対称を有するキラルな構造のメタロセン

化合物としては、rac-エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(1-アントラセニル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(9-アントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(o-クロロフェニル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-メチル-4-(ベンタフルオロフェニル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-n-プロビル-4-フェニルインデニル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-n-プロビル-4-(1-ナフチル)インデニル]}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス{1-[2-n-プロビル-4-(9-フェナントリル)インデニル]}ジルコニウムジクロリドなどを好ましい例として挙げることができる。

【0033】C1対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物としては、エチレン[2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル](9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン[2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル](2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(3-t-ブチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジクロリドなどを好ましい例として挙げることができる。

【0034】また、従来公知のメタロセン化合物の中で好ましくは使用されるメタロセン化合物としては、置換シクロペントジエニル基を1個のみ有するメタロセン化合物も挙げられる。例えば(第3級ブチルアミド)(テトラメチル- α -シクロペントジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド)(テ

トラメチル- η^1 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^1 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル- η^1 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル- η^1 -シクロペンタジエニル)メチレンチタンジクロリド、(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^1 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(第3級ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^1 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^1 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル- η^1 -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジルなど。

【0035】さらに従来公知のメタロセン化合物の中で好ましくは使用されるメタロセン化合物としては、置換シクロペンタジエニル基を2個有し、この2個のシクロペンタジエニルが(置換)アルキレン、(置換)シリレンなどの結合基で結合されていないメタロセン化合物も挙げられる。例えば、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0036】上記メタロセン化合物は、単独で用いても2種類以上を組み合わせて用いてもよく、 $TiCl_4$ 系触媒、 $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 系触媒、ポストメタロセン系触媒などの他のオレフィン系重合用触媒と組み合わせて用いてもよい。ポリオレフィンの製造の際には、メタロセン化合物は、下記有機金属触媒成分と組み合わせて使用される。また、 $TiCl_4$ 系触媒、 $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 系触媒またはポストメタロセン系触媒が

使用される場合も下記有機金属触媒成分と組み合わせて使用される。

【0037】ポストメタロセン触媒は、窒素原子または酸素原子を配位子中に含有する遷移金属錯体であり、該遷移金属錯体としては従来公知のものが好ましく使用される。ポストメタロセン触媒の例としては、以下の文献に記載されているような遷移金属錯体が挙げられる。

- 1) M.Brookhart et al., J.Am.Chem.Soc. 1995, 117, 6414-6415
- 10 2) M.Brookhart et al., J.Am.Chem.Soc. 1996, 118, 267-268
- 3) D.H.McConville et al., Macromolecules 1996, 29, 5241-5243
- 4) R.F.Jordan et al., Organometallics 1997, 16, 3282-3302
- 5) R.H.Grubbs et al., Organometallics 1998, 17, 3149-3151
- 6) S.Collins et al., Organometallics 1999, 18, 2731-2733
- 20 7) M.S.Eisen et al., Organometallics 1998, 17, 3155-3157
- 8) M.S.Eisen et al., J.Am.Chem.Soc. 1998, 120, 8640-8636
- 9) R.F.Jordan et al., J.Am.Chem.Soc. 1997, 119, 8125-8126
- 10) K.Hakala et al., Macromol.Rapid Commun. 18, 634-638(1997)

有機金属触媒成分は、周期表第13族から選ばれる元素を含むものが好ましく、中でも、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、周期表第1族元素とアルミニウムまたはホウ素との錯アルキル化合物などが好ましく挙げられる。

【0038】有機アルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式で示される化合物を例示することができる。

$R^* AlX_n$ (式中、 R^* は炭素原子数1~12の炭化水素基を示し、 X はハロゲンまたは水素を示し、 n は0~3である。)

R^* は、炭素原子数1~12の炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル、エチル、 n -ブロピル、イソブロピル、イソブチル、ベンチル、ヘキシル、オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、トリルなどである。

【0039】このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-

エチルヘキシリアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソブレニアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロビルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロビルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロビルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0040】また有機アルミニウム化合物として、下記一般式で示される化合物を用いることもできる。

$R^* A_1 Y_{-n}$

上記式において、 R^* は上記と同様であり、 Y は、 $-O$ 基、 $-OSiR'$ 基、 $-OA_1R'$ 基、 $-NR''$ 基、 $-SiR'$ 基または $-N(R^*)A_1R'$ 基であり、 n は1～2であり、 R^* 、 R' 、 R'' および R''' は、メチル、エチル、イソプロビル、イソブチル、シクロヘキシリル、フェニルなどであり、 R^* は水素原子、メチル、エチル、イソプロビル、フェニル、トリメチルシリルなどであり、 R'' および R''' はメチル、エチルなどである。

【0041】このような有機アルミニウム化合物として具体的には、以下のような化合物を例示できる。

(i) $R^* A_1(OR')$ で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(ii) $R^*n A_1(OSiR')$ で表される化合物、例えば $E_2 A_1(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 A_1(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 A_1(OSiEt_2)$ など、(iii) $R^* A_1(OA_1R')$ で表される化合物、例えば $E_2 A_1 O A_1 E_2$ 、 $(iso-Bu)_2 A_1 O A_1 (iso-Bu)_2$ など、(iv) $R^* A_1(NR'')$ で表される化合物、例えば $Mg A_1 NE_2$ 、 $E_2 A_1 NHMg$ 、 $Mg A_1 NHET_2$ 、 $E_2 A_1 N(Me_2 Si)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 A_1 N(Me_2 Si)_2$ など、(v) $R^* A_1(SiR'')$ で表される化合物、例えば $(iso-Bu)_2 A_1 SiMe_3$ など、(vi) $R^* A_1[N(R^*)-A_1 R']$ で表される化合物、例えば $E_2 A_1 N(Me_2)-A_1 E_2$ 、 $A_1 N(Et) A_1 (iso-Bu)_2$ など。

【0042】またこれに類似した化合物、例えば酸素原子、窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した

有機アルミニウム化合物を挙げることができる。具体的には、 $(C_2H_5)_2Al(OA_1(C_2H_5))_2$ 、 $(C_2H_5)_2Al(Al(OA_1(C_2H_5))_2)_2$ など。さらにメチルアルミニオキサン、エチルアルミニオキサン、プロビルアルミニオキサン、ブチルアルミニオキサンなどのアルミニオキサン類を挙げることができる。

【0043】また、下記一般式で表される有機アルミニウム化合物を用いることもできる。

$R^* A_1 X Y$

(式中、 R^* 、 X 、 Y は上記と同様である)

有機ホウ素化合物としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p -トリル)ボロン、トリス(o -トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、テキシリルボラン、ジシクロヘキシリルボラン、ジシアミルボラン、ジイソビノカンフェニルボラン、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、ジメチルボラン、ジクロロボラン、カデコールボラン、B-ブロモ-9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、ボラン-トリエチルアミン錯体、ボラン-メチルスルフィド錯体などが挙げられる。

【0044】また、有機ホウ素化合物としてイオン性ホウ素化合物を使用してもよい。このような化合物としては、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロビルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p -トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o -トリル)ホウ素、トリ(n -ブチル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロビルアンモニウムテトラ(o - p -ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n -ブチル)アンモニウムテトラ(p -トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、 N,N -ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、ジシクロヘキシリアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、 N,N -ジメチルアニリニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、ビス[トリ(n -ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n -ブチル)アンモニウム]デカボレートなどを挙げることができる。

【0045】周期表第1族元素とアルミニウムとの錯アルキル化合物としては、下記一般式で表される化合物が例示できる。

$M^1 A_1 R'$

(式中、 M^1 は、 Li 、 Na または K を示し、 R' は、炭素原子数1～15の炭化水素基を示す。)

具体的には、 $Li A_1(C_2H_5)_2$ 、 $Li A_1(C_2H_5)_3$ などが挙げられる。

【0046】有機ホウ素化合物および周期表第1族元素とホウ素との錯アルキル化合物としては、前述の有機アル

ミニウム化合物および周期表第1族元素とアルミニウムとの錯アルキル化物のアルミニウムをホウ素で置換した構造の化合物を挙げることができる。上記有機金属触媒成分は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0047】有機金属触媒成分は、水素-13族元素結合を有する化合物と、トリアルキルアルミニウムまたはアルミノキサン類またはイオン性ホウ素化合物とを組合させて用いることが好ましく、該水素-13族元素結合を有する化合物は、水素-ホウ素結合を有する化合物であることが好ましい。これらの化合物は混合した後に重合に用いるか、トリアルキルアルミニウムまたはアルミノキサン類またはイオン性ホウ素化合物のみを用いて重合を開始した後に、水素-13族元素結合を有する化合物を重合系に添加することが好ましい。

【0048】水素-13族元素結合を有する化合物としては、例えば有機アルミニウム化合物のうちジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライドなどが挙げられ；有機ホウ素化合物のうち9-ポラビシクロ[3.3.1]ノナン、ジメチルボラン、ジクロロボラン、カテコールボランなどが挙げられる。

【0049】上記のようなオレフィン重合用触媒は、予備重合をしてもよい。予備重合を行う方法に特に制限はないが、例えば不活性溶媒の共存下で行うことができ、不活性溶媒にオレフィンおよび各触媒成分を加え、比較的温和な条件下で予備重合を行うことが好ましい。この際、生成した予備重合体が重合媒体に溶解する条件下に行ってもよいし、溶解しない条件下に行ってもよいが、好ましくは溶解しない条件下に行う。

【0050】予備重合に用いられるオレフィンとしては、炭素原子数2以上の α -オレフィンが挙げられ、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペントン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペントン、3-エチル-1-ペントン、4-メチル-1-ペントン、4,4-ジメチル-1-ペントン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-デトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。また予備重合で用いられる α -オレフィンは、後述するオレフィン重合で用いられる α -オレフィンと同一であっても、異なっていてもよいが、オレフィン重合に用いるオレフィンと同一のものが好ましい。

【0051】また上記不活性溶媒として具体的には、ブロバン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロヘンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベ

ンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらは組み合わせて用いてもよい。

【0052】これらの不活性溶媒のうちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。予備重合は、 α -オレフィンが液状となる状態で行うこともできるし、気相条件下で行うことも可能である。また予備重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行うことができる。さらに予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることが好ましい。

【0053】上記オレフィン系ブロック共重合体(A)のPO部となるポリオレフィンは、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、上述したような炭素原子数2~20のオレフィンを単独重合または共重合(以下、単に「オレフィン重合」ということがある。)させて得られる。オレフィン重合は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施することができる。懸濁重合の反応溶媒としては、前述の不活性溶媒を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。反応温度は、通常-50°C~200°C、好ましくは0°C~150°Cの範囲である。重合圧力は、通常0.1~100atm、好ましくは1~50atmである。オレフィン重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行うことができ、2段以上に分けて行う場合は、反応条件は同じであっても異なっていてもよい。

【0054】オレフィン重合では、重量平均分子量が通常2,000以上、好ましくは2,000~1,000,000のポリオレフィンを製造する。この際、一般的な分子量調節剤である分子状水素を重合系に存在させないことが好ましく、分子量の調節は、上記有機金属触媒成分の濃度、重合温度、オレフィンの濃度(重合圧力)のいずれか1種以上を制御することによって行うことが好ましい。分子量を調節する方法として具体的には、例えば分子状水素が実質的に存在しない懸濁重合において、上記有機金属触媒成分の濃度を増大させると、得られるポリオレフィンの分子量を低下させることができ、また分子状水素が実質的に存在しない懸濁重合において、重合温度を高めると、得られるポリオレフィンの分子量を低下させることができる。

【0055】上記のようにして得られたポリオレフィンの片末端は、13族元素が結合した末端または不飽和結合末端である。ポリオレフィンの片末端が13族元素が結合した末端であるか、不飽和結合末端であるかは、用いられる有機金属触媒成分の種類および/または量、重合温度などの重合条件による。ポリオレフィンの片末端が不飽和結合末端である場合には、13族元素を含む化合物を反応させて13族元素が結合した末端に変換する。なお、得られたポリオレフィンが、片末端に13族元素が結合したものと、片末端が不飽和結合末端である

ものとの混合物である場合にも、必要に応じて、片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンの末端を13族元素が結合した末端に変換してもよい。

【0056】反応に用いられる13族元素を含む化合物は、前述の有機化合物触媒成分として例示した化合物の中から選ばれ、有機アルミニウム化合物または有機ホウ素化合物として例示した化合物が好ましく用いられる。

中でも、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライドまたは1つ以上の水素-ホウ素結合を有するホウ素化合物であることがより好ましく、1つ以上の水素-ホウ素結合を有するホウ素化合物であることが特に好ましい。最も好ましい化合物としては、9-ボラビシクロ【3.3.1】ノナンが挙げられ、該9-ボラビシクロ【3.3.1】ノナンはモノマーであってもダイマーであってもよい。

【0057】片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンと、13族元素を含む化合物との反応は、例えば以下のようにして行われる。①末端がビニリデン基であるポリプロピレン0.1~50gと、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの0.01~5モル/リットル-オクタン溶液を5~1000ミリリットルとを混合し、0.5~6時間還流させる。②末端がビニリデン基であるポリプロピレン0.1~50gと、5~1000ミリリットルの無水テトラヒドロフランと、0.1~50ミリリットルの9-ボラビシクロ【3.3.1】ノナンの0.05~10モル/リットル-テトラヒドロフラン溶液とを混合し、20~65°Cで0.5~24時間攪拌する。

【0058】以上のようにしてオレフィン系ブロック共重合体(A)のPO部となるポリオレフィンを製造する。得られたポリオレフィンの片末端には13族元素が結合している。該13族元素はホウ素であることが好ましい。次に、上記片末端に13族元素が結合したポリオレフィンの存在下に、ラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの連鎖重合活性種を形成させてこれらの反応を行いオレフィン系ブロック共重合体(A)を製造する。この反応により、末端に結合した13族元素とポリオレフィンセグメントとの間にf部が形成され、またラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの連鎖重合反応により製造される重合体が、官能性セグメント(以下「R部」ということがある。)となる。なおf部には、ラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの連鎖重合反応で形成された構造の一部が含まれる場合がある。

【0059】この重合反応は、例えば以下のようにして行われる。

(1) ポリオレフィンの片末端に結合された13族元素がホウ素である場合、ラジカル重合性モノマーの存在下に炭素-ホウ素結合部を分子状酸素で酸化することによってラジカルを発生させラジカル重合反応を行う。具体的には、片末端にホウ素が結合したポリオレフィンをラ

ジカル重合性モノマーの存在下に分子状酸素で酸化する。これによって末端のホウ素がバーオキシボラン(-O-O-B)に変換される。該バーオキシボランは、ラジカル重合性モノマーの存在下に攪拌されることでO-O結合が開裂してラジカルを発生し、生成されたアルコキシラジカル(-O[·])が開始剤となってラジカル重合性モノマーのラジカル重合が進行する。

【0060】ラジカル重合性モノマーとしては、メチルメタクリレート(MMA)、エチルメタクリレート(EMA)、ブチルメタクリレート、ビニルアクリレート(VA)、ブチルアクリレート(BA)、スチレン、アクリロニトリル、ビニルアセテートなどが挙げられる。これらのラジカル重合性モノマーは、単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0061】ラジカル重合の停止は、メタノール中でポリマーを沈殿させることによって行うことができる。以上のようにしてf部がエーテル結合またはエステル結合であり、R部がラジカル重合体であるオレフィン系ブロック共重合体(A)を製造することができる。

(2) ポリオレフィンの片末端に結合された13族元素がアルミニウムである場合、炭素-アルミニウム結合部を分子状酸素で酸化することにより活性種を発生させ開環重合反応を行う。

【0062】具体的には、炭素-アルミニウム結合部を分子状酸素で酸化し、これによってPO部末端のアルミニウムをアルミニウムオキサイド(-O-A1)に変換する。これによって得られたアルミニウムオキサイドを活性種として開環重合性モノマーを開環重合させる。開環重合性モノマーとしては、ラクトン類、ラクタム類、2-オキサゾリン類、シクロエーテル類などがあり、具体的にはβ-ブロビオラクトン、β-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、グリコライド、ラクチド、ε-カブロラクトン、α-ビロリドン、γ-ブチロラクタム、ε-カブロラクタム、エチレンオキサイド、ブロビレンオキサイド、エピクロロヒドリン、オキセタン、テトラヒドロフラン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどが挙げられる。これらの開環重合性モノマーは、単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0063】開環重合反応は、通常0~100°Cの温度で30分間~12時間、好ましくは1時間~6時間行われる。開環重合反応の停止は、メタノール中でポリマーを沈殿させることによって行うことができる。以上のようにしてf部がエーテル結合であり、R部が開環重合体であるオレフィン系ブロック共重合体(A)を製造することができる。

(3) ポリオレフィンの片末端に結合された13族元素を、水酸基、アミノ基、アルデヒド基またはハロゲンに変換した後に、開環重合活性種を生成させて開環重合反応を行う。

【0064】開環重合活性種の生成は、例えば片末端に

ホウ素が結合されたポリオレフィンに、水酸化ナトリウム溶液と過酸化水素溶液とを加えて40°C～50°Cで3～5時間反応させてホウ素を水酸基に変換し、これにブチルリチウムを反応させた後にジエチルアルミニウムクロライドを反応させて、水酸基をアルミニウムオキサイドに変換することによって行うことができる。

【0065】このような方法で得られたアルミニウムオキサイドを活性種として上記開環重合性モノマーを開環重合反応させる。開環重合反応は、上記(2)の方法と同様にして行われる。また、アルミニウムオキサイドの代わりに他の金属アルコキサイドや金属ハログン化物や金属アミンをポリオレフィンの片末端に結合させて開環重合反応の活性種としてもよい。アルミニウムオキサイド以外の活性種は、ポリオレフィンの片末端に結合させた水酸基、アミノ基、アルデヒド基またはハログンを利用して生成させる。これらのなかでは、アルミニウムオキサイドを活性種として用いることが好ましい。以上のようにしてf部がエーテル結合、エステル結合またはアミド結合であり、R部が開環重合体であるオレフィン系ブロック共重合体(A)を製造することができる。

【0066】また、イオン重合反応の例として、例えばアニオン重合反応をする場合、上記末端に水酸基を有するポリオレフィンを、例えば末端にリチウム、カリウム、ナトリウム、リン含有基などを有するポリオレフィンに変換した後、アニオン重合可能なモノマーを重合することで得ることができる。以下に例として、末端にリチウムを有するポリオレフィンを用いて、R部がアニオン重合体であるセグメントの例として、(メタ)アクリル酸エステルを有するブロック共重合体を製造する方法を記載する。

【0067】末端にリチウムを有するポリオレフィンの調製

末端にリチウムを有するポリオレフィンは、上記末端に水酸基を有するポリオレフィンと有機リチウム化合物とを反応させることにより得られる。末端に水酸基を有するポリオレフィンと有機リチウム化合物との反応は、通常溶媒中で行われる。

【0068】有機リチウム化合物としては、ブチルリチウム、プロピルリチウム、エチルリチウム、メチルリチウムなどのアルキルリチウム；ブトキシリチウム、プロポキシリチウム、エトキシリチウム、メトキシリチウムなどのアルコキシリチウムなどが挙げられる。本発明においては、アルキルリチウムがより好ましく用いられる。

【0069】反応に用いる溶媒としては、不活性炭化水素媒体として例示した炭化水素と同様のものが挙げられる。末端に水酸基を有するポリオレフィンと有機リチウム化合物とを反応させるに際し、有機リチウム化合物は、ポリオレフィン末端の水酸基1モルに対し、0.1～100モル、好ましくは0.2～10モルの範囲で用

いられる。反応温度は、通常-100～100°C、好ましくは0～80°Cであり、反応時間は通常0.1～48時間、好ましくは0.5～12時間である。

【0070】このようにして下記一般式(II)で表される末端にリチウムを有するポリオレフィンを製造する。



式中、POは重量平均分子量が1,000～10,000,000、好ましくは3,000～1,000,000、より好ましくは5,000～500,000であるポリオレフィンセグメントを示す。またこの末端Liポリオレフィンは、Mw/Mnが2以上、好ましくは3～15、より好ましくは4～14の範囲にあることが望ましい。

【0071】ブロック共重合体の製造

次に、上記末端Liポリオレフィンの存在下に例えば(メタ)アクリル酸エステルをアニオン重合させて、ポリオレフィンセグメントと(メタ)アクリル酸エステルセグメントとかなるポリオレフィン系ブロック共重合体を得る。重合は溶媒と末端Liポリオレフィンと(メタ)アクリル酸エステルとを混合するか、または末端Liポリオレフィンと液状の(メタ)アクリル酸エステルとを混合することにより行われる。末端Liポリオレフィンと溶媒と(メタ)アクリル酸エステルとを混合することによってアニオン重合活性種を形成させることができる。

【0072】溶媒としては、例えばヘキサン、ヘブタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、モノグリム、ジグリムなどのエーテル系溶媒などが用いられる。これらの溶媒は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。中でも、芳香族炭化水素とエーテル系溶媒が好ましく用いられる。

【0073】(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-(N,N-ジエチルアミノ)エチルなどが挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸エステルは、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。(メタ)アクリル酸エステルの組合せとしては、アクリル酸エステルから選ばれる2種以上、メタクリル酸エステルから選ばれる2種以上、アクリル酸エステルから選ばれる1種以上とメタクリル酸エステルから選ばれる1種以上との組合せが挙げられる。

【0074】また、重合に際してトリフェニルホスフィン、 α, α' -ジビリジル、ヘキサメチルホスホロアミド(HMPA)、四塩化チタン、アルキルリチウム、アルコキシリチウムなどのアニオン重合活性種の形成に有用

な化合物を添加してもよい。重合は、通常-100°C~100°C、好ましくは-80°C~80°C、より好ましくは-70°C~70°Cの重合温度で、1分間~500時間、好ましくは10分間~300時間、より好ましくは15分間~150時間かけて実施される。この重合においては、末端Liポリオレフィンは、0.001~100モル/リットル、好ましくは0.005~50モル/リットル、より好ましくは0.01~10モル/リットル、さらに好ましくは0.1~5モル/リットルの濃度で使用される。また(メタ)アクリル酸エステルは、通常0.001~500モル/リットル、好ましくは0.005~300モル/リットル、より好ましくは0.01~150モル/リットルの濃度で使用される。

【0075】上記のような重合により立体規則性を有するポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントを製造することが好ましい。すなわちトリアドシンジオタクティシティー($\tau\tau$)が70%以上またはトリアドアイソタクティシティー(mm)が70%以上である立体規則性ポリ(置換アクリル酸エステル)が好ましい。なお $\tau\tau$ および mm は、サンプルをnitrobenzene-d5に溶解して、¹H-NMRを測定し、それぞれ0.85、1.05、1.25 ppm付近に検出される $\tau\tau$ 、 mr 、 mm のピーク面積の総和に対する $\tau\tau$ のピーク面積または mm のピーク面積の比率により求める。

【0076】以上のようにして、ポリオレフィンセグメント(PO)とポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントとが化学的に結合したブロック共重合体を含むポリマーを製造できるが、このポリマーが上記ポリオレフィンセグメントとポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントとが化学的に結合したポリマーを含んでいるかどうかは、例えば得られたポリマーの分子量、有機溶媒への溶解度、または、分光学的解析によって判断することができる。すなわち、本発明の方法で得られるポリマーの分子量が上記末端LiポリオレフィンのPOの分子量に対して高い値を示すこと、本発明の方法で得られるオレフィン系ブロック共重合体ポリマーのポリオレフィンセグメントに相当するポリマーと該ポリマーのアニオン重合によって製造されるポリマーのセグメントに相当するポリマーとの混合物が示す有機溶媒への溶解挙動が、本発明の方法で得られるオレフィン系ブロック共重合体の有機溶媒への溶解挙動とは異なっていること、または、本発明の方法で得られるオレフィン系ブロック共重合体の末端構造を¹³C-NMRで解析してポリオレフィンセグメントとアニオン重合によって製造されるポリマーのポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントとの化学的結合に由来するピークを検出することによって目的とするブロック共重合体が製造できたものと判断することができる。

【0077】上記のようなラジカル重合反応、開環重合反応、イオン重合反応などの連鎖重合では、重量平均分

子量が通常500以上、好ましくは5,000~1,000,000の重合体を製造する。本発明に係るフィルムおよびシートは、上記のようなオレフィン系ブロック共重合体(A)から形成されている。オレフィン系ブロック共重合体(A)は、1種単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。オレフィン系ブロック共重合体(A)は、充填材、核材、その他樹脂に使用されるものとして従来公知の各種添加剤を任意の割合で含んでよい。

【0078】また、本発明に係るフィルムおよびシートは、上記オレフィン系ブロック共重合体(A)と該(A)以外の熱可塑性樹脂(B)とを含む、オレフィン系重合体組成物(C)から形成されていてもよい。ここで、オレフィン系重合体組成物(C)を構成する熱可塑性樹脂(B)について説明する。熱可塑性樹脂(B)としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニルなどが用いられる。

【0079】ポリオレフィンとして具体的には、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・極性基含有ビニル共重合体などのエチレン系重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのプロピレン系重合体；ブテン単独重合体などのブテン系重合体；4-メチル-1-ベンテン単独重合体などの4-メチル-1-ベンテン系重合体；3-メチル-1-ブテン単独重合体などの3-メチル-1-ブテン系重合体；ヘキセン単独重合体などのヘキセン系重合体などが挙げられる。中でも、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、4-メチル-1-ベンテン系重合が好ましく、エチレン系重合体である場合はエチレン・極性基含有ビニル共重合体であることが好ましい。エチレン・極性基含有ビニル共重合体としては、例えば、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルアルコールなどから選ばれる1種以上の極性基含有ビニルと、エチレンとの共重合体が挙げられる。

【0080】ポリエステルとして具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族系ポリエステル；ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどが挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。ポリアミドとして具体的には、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-12、ナイロン-46などの脂肪族ポリアミド；芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどが挙げられる。中でも、ナイロン-6が特に好ましい。

【0081】ポリアセタールとして具体的には、ポリホルムアルデヒド(ポリオキシメチレン)、ポリアセトア

ルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどが挙げられる。中でも、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。ポリスチレンは、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 α -メチルスチレンとの二元共重合体であってもよい。

【0082】ABSとしては、アクリロニトリルから誘導される構成単位を20~35モル%の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を20~30モル%の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を40~60モル%の量で含有するABSが好ましく用いられる。ポリカーボネートとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどから得られるポリマーが挙げられる。中でも、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから得られるポリカーボネートが特に好ましい。

【0083】上記ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)を用いることが好ましい。上記ポリアクリレートとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレートを用いることが好ましい。上記のような熱可塑性樹脂(B)は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0084】本発明で用いられるオレフィン系重合体組成物(C)は、オレフィン系ブロック共重合体(A)を1~99重量%、好ましくは50~99重量%の量で、熱可塑性樹脂(B)を、99~1重量%、好ましくは50~1重量%の量で含有していることが望ましい。このようなオレフィン系重合体組成物(C)は、各成分を種々公知の方法、例えばヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラブレンダーなどで混合する方法、または混合後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、パンパリー・ミキサーなどで溶融混練し、造粒または粉碎する方法を採用して製造することができる。

【0085】上記オレフィン系重合体組成物(C)は、上記オレフィン系ブロック共重合体(A)と同様、さらに架橋剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着付与剤、無機充填剤、有機フィラー、結晶核剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤などを含んでいてもよい。またオレフィン系重合体組成物(C)は、熱硬化性樹脂を含んでいてもよい。

【0086】<架橋剤>架橋剤としては、イオウ、イオウ化合物および有機過酸化物などが挙げられる。イオウとして具体的には、粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウなどが挙げられる。

【0087】イオウ化合物として具体的には、塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子多硫化物などが挙げられる。また、架橋温度で活性イオウを放出して架橋するイオウ化合物、例えばモルフォリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチラムジスルフィド、ジベンタメチレンチラムテトラスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなども使用することができる。なお、架橋剤としてイオウまたはイオウ化合物を用いる場合には、架橋促進剤を併用することが好ましい。

【0088】有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルバーオキサイド(DCP)、ジ-t-ブチルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルクミルバーオキサイド、ジ-t-アミルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシン)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、 α , α '-ビス(t-ブチルバーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、t-ブチルヒドロバーオキサイドなどのアルキルバーオキサイド類;t-ブチルバーオキシアセテート、t-ブチルバーオキシソブチレート、t-ブチルバーオキシビラート、t-ブチルバーオキシマレイン酸、t-ブチルバーオキシネオデカノエート、t-ブチルバーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルバーオキシフタレートなどのバーオキシエステル類;ジシクロヘキサンバーオキサイドなどのケトンバーオキサイド類が挙げられる。これらの有機過酸化物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0089】これらのうちでは、1分半減期温度が130°C~200°Cである有機過酸化物が好ましく、具体的にジクミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルクミルバーオキサイド、ジ-t-アミルバーオキサイド、t-ブチルヒドロバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサンなどが好ましい。なお、架橋剤として有機過酸化物を用いる場合には、架橋助剤を併用することが好ましい。

【0090】上記のような各種架橋剤のうち、イオウまたはイオウ系化合物としては、特にイオウを用いると優れた特性の架橋物を得ることができるため好ましいが、有機過酸化物が、特に架橋効率に優れているためより好ましい。架橋剤がイオウまたはイオウ系化合物である場合には、これら架橋剤は、上記オレフィン系重合体(A)またはオレフィン系重合体組成物(C)の総量100重量部に対して、通常0.5~10重量部、好ましくは0.5~9重量部、さらに好ましくは0.5~8重量部の割合で用いられる。なお、架橋剤などは、他の架橋性の共重合体例えば、エチレン・トリエン共重合体などが配合される場合には、その分増量すればよく、

架橋剤は、上記オレフィン系重合体（A）またはオレフィン系重合体組成物（C）と、その他の架橋性の共重合体との総量100重量部に対して、通常0.5～1.0重量部、好ましくは0.5～0.9重量部、さらに好ましくは0.5～0.8重量部の割合で用いられる。架橋時に使用される他の成分例えは、架橋助剤、架橋促進剤などにおいても同様である。

【0091】架橋剤が有機過酸化物である場合には、該架橋剤は、上記オレフィン系重合体（A）またはオレフィン系重合体組成物（C）の総量100重量部に対し10で、0.05～3.0重量部、好ましくは0.1～1.5重量部の量で用いられる。また該架橋剤は、上記オレフィン系重合体（A）または上記オレフィン系重合体組成物（C）の総量100グラムに対して、通常 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。

【0092】これらの架橋剤の配合量が上記範囲にあると、上記オレフィン系重合体（A）またはオレフィン系重合体組成物（C）の架橋が適度に行われ、得られる架橋物は、歪み回復、反撥弾性などのゴム的性質や機械的強度に優れ、押出シート成形した場合にもその表面荒れがなく良好な外観を呈し、しかも上記オレフィン系重合体（A）またはオレフィン系重合体組成物（C）の分子量の低下もほとんどなく、得られるフィルムまたはシートの機械的強度が優れる傾向がある。

【0093】なお、架橋処理した組成物は、通常の溶融混練のみで得られた組成物に比べて、引張強度、引裂強度に優れ、表面硬度が低く永久伸びが小さいゴム的性質を示し、エラストマーとしての物性バランスに優れる。なお、この組成物が架橋されているか否かは、組成物を沸騰キシレン中で4時間以上煮沸した後400メッシュの金網で濾過した残渣が本組成物100重量部に対して10重量部以上であるか否かで判断することができる。

【0094】<架橋促進剤>架橋促進剤として具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（CBZ）、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカブトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカブトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィドなどのチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン（DPG）、トリフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレートなどのグアニジン化合物；アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニアなどのアルデヒドアミンまたはアルデヒド-アンモニア系化合物；2-メルカブトイミダゾリンなどのイミダゾリン系化合物；チオカルバニリド、ジエチル

チオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリアなどのチオユリア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ベンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系化合物；ジブチルキサントゲン酸亜鉛などのサンテート系化合物；亜鉛華などの化合物などを挙げができる。

【0095】これらの架橋促進剤は、上記オレフィン系重合体（A）または上記オレフィン系重合体組成物（C）の総量100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは2～10重量部の量で用いられる。

【0096】<架橋助剤>架橋助剤は、有機過酸化物架橋の際に用いられ、該架橋助剤として具体的には、イオウ；p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物；および多官能性モノマー、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの（メタ）アクリレート系化合物；シアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物；N,N'-m-フェニレンビスマレイミドなどのマレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0097】これら架橋助剤は、有機過酸化物1モルに対して0.5～2モル、好ましくはほぼ等モルの量で用いることが好ましい。架橋助剤が上記量を超えて多いと、架橋反応が過度に進行して組成物の流動性が低下し、成形性が低下し、組成物中に残留する未反応モノマー多くなる場合がある。

【0098】<軟化剤>軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用いられ、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールビッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類；リシノール酸、バルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリブロビレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質を挙げができる。なかでも石油系軟化剤が好ましく用いられる、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

【0099】軟化剤は、上記オレフィン系重合体（A）

または上記オレフィン系重合体組成物(C)の総量100重量部に対して、200重量部以下、好ましくは5～200重量部、より好ましくは10～150重量部、さらに好ましくは10～100重量部の量で用いられる。<発泡剤>発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用いられる発泡剤を広く使用することができ、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機発泡剤、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフトアルミド、N,N'-ジニトロソベンタメチレンテトラミンなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルアジドなどのアジド化合物が挙げられる。これらのうちでは、ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。

【0098】発泡剤は、上記オレフィン系重合体(A)または上記オレフィン系重合体組成物(C)の総量100重量部に対して、0.5～30重量部好ましくは1～20重量部の量で用いられる。このような量で発泡剤を含有するオレフィン系重合体(A)またはオレフィン系重合体組成物(C)からは、見掛け比重が0.03～0.8g/cm³の発泡体を製造することができる。

【0099】<発泡助剤>また発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

【0100】発泡助剤は、上記オレフィン系重合体(A)または上記オレフィン系重合体組成物(C)の総量100重量部に対して、0.01～10重量部好ましくは0.1～5重量部の量で用いられる。

<加工助剤>加工助剤としては、リシノール酸、ステアリン酸、バルチミン酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂肪酸の塩、例えばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエスチル類などが挙げられる。加工助剤は、上記オレフィン系重合体(A)または上記オレフィン系重合体組成物(C)の総量100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の量で適宜用いられる。

【0101】<密着性付与剤>密着性付与剤は、架橋物を有する層と他の層などとの密着性を改良するものであり、例えば有機スズ化合物、第3級アミン化合物、水酸基含有(共)重合体、金属水酸化物などが挙げられる。

<充填剤>充填剤には、補強性のある充填剤と補強性のない充填剤がある。

【0102】補強性のある充填剤は、加橋物の引張り強さ、引裂き強さ、耐摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このような充填剤として具体的には、SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MTなどのカーボンブラック、これらカーボンブラックをシランカップリング剤などで表面処理したもの、シリカ、活性化炭酸カルシウム、微粉タルクなどが挙げられる。充填剤としてカーボンブラックを用いる場合、通常ゴムに使用されるカーボンブラックならばその種類は問わず全て用いることができる。

【0103】また、補強性のない充填剤は、物性にあまり影響を与えることなく、ゴム製品の硬さを高めたり、コストを引き下げる目的として使用される。このような充填剤としては、具体的には、タルク、クレー、炭酸カルシウムなどが挙げられる。また、本発明では、無機充填剤および有機充填剤をいずれも用いることができる。

【0104】無機充填剤としては、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイド、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスペスト、ガラス織維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデンなどが挙げられる。

【0105】中でも層状化合物が好ましく、さらには分散媒に対して膨潤・へき開性を有する粘土鉱物が特に好ましく用いられる。かかる粘土鉱物は、一般に、シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした八面体層を有する2層構造を有するタイプと、シリカの四面体層が、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした八面体層を両側から狭んでなる3層構造を有するタイプに分類される。前者の2層構造タイプとしては、カオリナイト族、アンチゴライト族などを挙げることができ、後者の3層構造タイプとしては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族などを挙げることができる。

【0106】これらの粘土鉱物としては、より具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライド、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、バイロフィライト、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石などを挙げることができる。

【0107】また、粘土鉱物を有機物で処理したもの

(以下、有機修飾粘土鉱物と称する場合もある)も無機層状化合物として用いることができる(なお、有機物で処理した粘土鉱物に関しては、朝倉書店、「粘土の事典」参照)。上記粘土鉱物の中でも、膨潤性またはへき開性の観点から、スメクタイト族、バーミキュライト族およびマイカ族が好ましく、さらに好ましくはスメクタイト族が好ましい。スメクタイト族としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライトを例示できる。

【0108】無機層状化合物を膨潤またはへき開させる分散媒は、例えば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソブロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトンなどが挙げられ、水やメタノールなどのアルコール類がより好ましい。

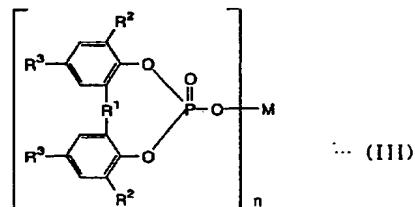
【0109】また、有機修飾粘土鉱物の場合、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、n-ベンタン、n-ヘキサン、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素類、クロロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、バークロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、メタアクリル酸メチル(MMA)、フタル酸ジオクチル(DOP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、シリコンオイルなどが挙げられる。

【0110】<結晶核剤>結晶核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。結晶核剤として下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ベンジリデンソルビトール、芳香族カルボン酸、ロジン系核剤などが例示される。結晶核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。結晶核剤として下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ベンジリデンソルビトール、芳香族カルボン酸、ロジン系核剤などが例示される。

【0111】芳香族リン酸エステル塩としては、下記式(III)で表される化合物を挙げることができる。

{0112}

【化1】



〔0113〕(式中、R¹は酸素原子、硫黄原子または

炭素原子数が1～10の炭化水素基を示し、R'およびR''は水素原子または炭素原子数は1～10の炭化水素基を示し、R'およびR''は同種であっても異種であってもよく、R'同士、R''同士またはR'与R''が結合して環状となっていてもよく、Mは1～3価の金属原子を示し、nは1～3の整数である。〉

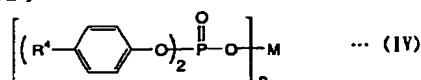
前記式 (III) で表される化合物として具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-i-プロピル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4-t-オクチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス-(2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート)、マグネシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-m-ブチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-エチルフェニル)フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]。

チリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)fosfato], バリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)fosfato], アルミニウム-トリス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェル)fosfato]およびアルミニウム-トリス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)fosfato]およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)fosfatoが好ましい。

〔0114〕芳香族リン酸エステル塩としては、下記式(IV)で表される化合物を挙げることができる。

〔0115〕

〔化2〕



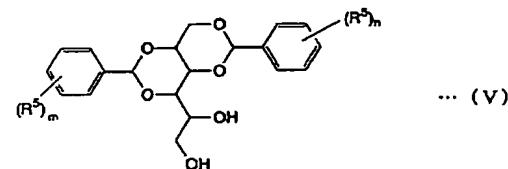
〔0116〕(式中、R'は水素原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示し、Mは1~3価の金属原子を示し、nは1~3の整数である。)

前記式(IV)で表される化合物として具体的には、ナトリウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)fosfato、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル)fosfato、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル)fosfato、ナトリウム-ビス(4-i-プロピルフェニル)fosfato、ナトリウム-ビス(4-t-オクチルフェニル)fosfato、カリウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)fosfato、カルシウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)fosfato、マグネシウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)fosfato、リチウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)fosfato、アルミニウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)fosfatoおよびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)fosfatoが好ましい。

〔0117〕ベンジリデンソルビトールとしては、下記式(V)で表される化合物を挙げることができる。

〔0118〕

〔化3〕



〔0119〕(式中、R'は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ0~5の整数である。)

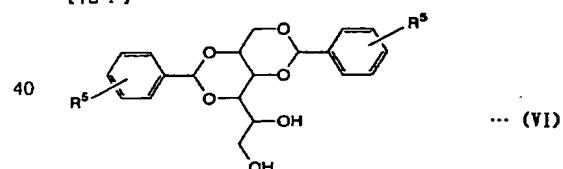
前記式(V)で表される化合物として具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-

2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-n-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-i-ブロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-n-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-s-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-t-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2-4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、20 1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの2個以上の混合物を例示でき、特に1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、30 1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびそれらの2種以上の混合物が好ましい。

〔0120〕上記のようなベンジリデンソルビトールの中では、下記式(VI)で表される化合物を好ましい例として挙げることができる。

〔0121〕

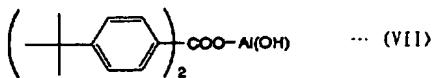
〔化4〕



〔0122〕(式中、R'は互いに同一でも異なっていてもよく、メチル基またはエチル基を示す。)芳香族カルボン酸としては、下記式(VII)で表されるアルミニウムヒドロキシジバラt-ブチルベンゾエートなどを挙げることができる。

〔0123〕

〔化5〕



【0124】ロジン系の結晶核剤としては、例えばロジン酸の金属塩があり、ロジン酸の金属塩とは、ロジン酸と金属化合物との反応生成物をいう。ロジン酸としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジン、重合ロジン、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンなどの各種変性ロジン；前記天然ロジンの精製物、変性ロジンの精製物などを例示できる。なお、前記 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げることができる。これらの中では、天然ロジン、変性ロジン、天然ロジンの精製物および変性ロジンの精製物からなる群より選ばれる少なくとも一種のロジン酸であることが好ましい。ここで、ロジン酸は、ビマル酸、サンダラコビマル酸、バラストリン酸、イソビマル酸、アピエチン酸、デヒドロアピエチン酸、ネオアピエチン酸、ジヒドロビマル酸、ジヒドロアピエチン酸、テトラヒドロアピエチン酸などから選ばれる樹脂酸を複数含んでいる。

【0125】前記ロジン酸と反応して金属塩を形成する金属化合物としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの金属元素を有し、かつ前記ロジン酸と造塩する化合物が挙げられる。具体的には、前記金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物などが挙げられる。その他の結晶核剤としては、高融点ポリマー、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩、無機化合物などを例示できる。

【0126】高融点ポリマーとしては、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロヘキサンなどのポリビニルシクロアルカン、ポリ3-メチル-1-ペンテン、ポリ3-メチル-1-ブテン、ポリアルケニルシランなどが挙げられる。芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジビン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ビローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0127】フィルムおよびシート

本発明に係る、上述のオレフィン系ブロック共重合体（A）またはオレフィン系重合体組成物（C）からなるフィルムおよびシートは、延伸または未延伸のいずれであってもよく、従来公知の方法を適宜用いて形成することができる。本発明のフィルムおよびシートを形成する方法としては、具体的には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、カレンダー成形、

発泡成形などが挙げられる。

【0128】本発明に係る、オレフィン系ブロック共重合体（A）またはオレフィン系重合体組成物（C）からなるフィルムおよびシートを、押出成形により製造する場合には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、例えば単独スクリュー押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、溶融したオレフィン系ブロック共重合体（A）またはオレフィン系重合体組成物（C）をTダイなどから押し出すことにより、未延伸のフィルムまたはシートに成形することができる。

【0129】また、本発明のフィルムおよびシートは、インフレーション成形により製造されたものであってもよい。オレフィン系ブロック共重合体（A）またはオレフィン系重合体組成物（C）からなる本発明のフィルムおよびシートを、インフレーション成形により成形すると、ドローダウンが生じにくい。また、本発明に係る、オレフィン系ブロック共重合体（A）またはオレフィン系重合体組成物（C）からなるフィルムおよびシートを、射出成形により製造する場合には、従来公知の射出成形装置および成形条件を採用することができ、オレフィン系ブロック共重合体（A）またはオレフィン系重合体組成物（C）を所望の形状および厚さに射出成形して製造することができる。射出成形により得られたフィルムおよびシートは、さらに延伸して成形してもよい。

【0130】延伸フィルムまたはシートは、上述の押出フィルムまたはシートなどの、未延伸のフィルムまたはシートを、例えばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。未延伸のフィルムまたはシートを延伸する際の延伸倍率は、未延伸のフィルムまたはシートの厚さなどにもよるが、二軸延伸の場合には通常20～70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2～10倍程度であるのが望ましい。延伸後のフィルムまたはシートの厚さは、その用途にもよるが、5～200 μm 程度であるのが好ましい。

【0131】多層構造のフィルムおよびシート

次に、組成の異なる2層以上の層からなる、本発明のフィルムおよびシート（以下、積層体ともいう）について説明する。本発明に係る多層構造のフィルムおよびシートは、組成の異なる2層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートであって、これらのうち少なくとも1層が上記オレフィン系ブロック共重合体（A）から形成されていてもよい。さらに、本発明に係るフィルムおよびシートは、組成の異なる2層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートであって、これらのうち少なくとも1層が上記オレフィン系重合体組成物（C）から形成されていてもよい。

【0132】このような、本発明に係る多層構造のフィルムおよびシートは、上記オレフィン系ブロック共重合

体(A)からなる層(a)と、熱可塑性樹脂層(b)とから構成されることも好ましく、また、熱可塑性樹脂層(b)と、上記オレフィン系重合体組成物(C)からなる層(c)とから構成されることも好ましい。本発明に係る積層体は、組成の異なる2層以上の層からなる多層構造のフィルムまたはシートであって、これらの層のうち少なくとも1層が、上述のオレフィン系プロック共重合体(A)または上述のオレフィン系重合体組成物(C)からなる層である。

【0133】このような積層体は、好ましくは、(a)オレフィン系プロック共重合体(A)からなる層と、(b)熱可塑性樹脂層とから構成されているか、または、(b)熱可塑性樹脂層と、(c)オレフィン系共重合体組成物(C)からなる層とから構成されているのが好ましい。

【0134】このような多層構造のフィルムおよびシートにおいて、熱可塑性樹脂層(b)を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエスチル、ポリアセタール、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニルなど、上述の熱可塑性樹脂(B)として用いることのできる熱可塑性樹脂をいずれも単独でまたは組み合わせて使用することができる。

【0135】そしてこのような熱可塑性樹脂層(b)は、例えば、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエスチルおよびポリアセタール、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)、ポリカーボネートから選ばれる少なくとも1種を含有する熱可塑性樹脂からなるのが好ましく、中でもポリオレフィン、エチレン・極性基含有ビニル共重合体、ポリエスチル、ポリカーボネート、ポリアミドから選ばれる熱可塑性樹脂からなるのがより好ましい。

【0136】ポリエスチル樹脂としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、またはこれらの2種以上から選ばれたジヒドロキシ化合物から導かれるジヒドロキシ化合物単位と、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環族ジカルボン酸、またはこれらの2種以上から選ばれたジカルボン酸から導かれるジカルボン酸単位とから形成されるポリエスチルであって、熱可塑性を示す限り、少量のトリオールまたはトリカルボン酸のような3価以上のポリヒドロキシ化合物またはポリカルボ

ン酸などで変性されていてもよい。

【0137】これらの熱可塑性のポリエステル樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート・テレフタレート共重合体などが好ましく用いられる。ポリカーボネート樹脂としては、ジヒドロキシ化合物とホスゲンまたはジフェニルカーボネートとを公知の方法で反応させて得られる種々のポリカーボネートおよびコポリカーボネートである。

10 【0138】ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-n-ブタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルヘプタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブロバン(ビスフェノールA)、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニル-2,2-ブロバン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニルジフェニル-2,2-ブロバン、4,4'-ジヒドロキシジクロロジフェニル-2,2-ブロバン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-1,1-シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメチルフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエチルフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-トリクロロ-1,1-エタン、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジクロロジフェニルエーテルおよび4,4'-ジヒドロキシ-2,5-ジエトキシフェニルエーテルなどが挙げられる。

20 【0139】このうち4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブロバン(ビスフェノールA)を用いたポリカーボネートが機械的性能、透明性に優れているので好ましい。ポリアミド樹脂としては、カブロラクタムの開環重合、シアミンとジカルボン酸との重縮合を公知の方法で反応させて得られる種々のポリアミド、およびコポリアミドをいずれも用いることができる。中でもナイロン-6、ナイロン-6,6、メタキシレンジアミン-アビン酸縮合体が好ましく用いられる。

30 【0140】ポリオレフィンとしては、具体的には、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ブテン系重合体、4-メチル-1-ベンゼン系重合体、3-メチル-1-ブテン系重合体、ヘキセン系重合体などを挙げることができる。中でも、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、4-メチル-1-ベンゼン系重合体が好ましく、エチレン系重合体である場合は、中でもエチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体の酸化物がさらに好ましい。

40 【0141】エチレン・酢酸ビニル共重合体としてはエチレン含量が15~60モル%、好ましくは25~50モル%が好ましい。また、このようなエチレン・酢酸ビ

ニル共重合体の190°Cで測定されるメルトフローレートは0.1~500g/10分の範囲にあり、好ましくは0.1~400g/10分、さらに好ましくは0.1~300g/10分であるのが望ましい。

【0142】また、エチレン・酢酸ビニル共重合体樹化物としては、エチレン含有量が15~60モル%、好ましくは25~50モル%のエチレン・酢酸ビニル共重合体を、その酸化度が50%以上、好ましくは90%以上になるように酸化したものが好ましく用いられる。エチレン含有量が上記のような範囲内にあると、熱分解にくく、溶融成形が容易で、延伸性、耐水性に優れるとともに、耐ガス透過性に優れる。また、酸化度が50%以上であると、耐ガス透過性に優れるため好ましい。

【0143】このような本発明の積層体においては、(b)熱可塑性樹脂層と、(a)オレフィン系ブロック共重合体(A)からなる層または(c)オレフィン系共重合体組成物(C)からなる層との間に例えば無水マレイン酸をグラフト共重合したエチレン系重合体やプロピレン系重合体を介在させることもできる。本発明に係る多層構造のフィルムおよびシート(積層体)は、どのような方法で製造してもよく、例えば、各層を構成する原料を共押出するなどの方法で、同じに一体成形してフィルム状またはシート状としてもよく、多層構造のうちの1層を構成する原料でフィルム状またはシート状物を形成し、その上に他の層を構成する原料を成形してフィルム状またはシート状としてもよく、またさらに、各層を構成する原料を個々にフィルム状またはシート状に成形し、圧着、融着または接着などの方法で積層してもよい。

【0144】本発明にかかる積層体は、上述のように、(a)オレフィン系ブロック共重合体(A)からなる層または(c)オレフィン系共重合体組成物(C)からなる層と、(b)熱可塑性樹脂層とから構成されているのが望ましい。このような積層体においては、熱可塑性樹脂層(b)を構成する熱可塑性樹脂と、オレフィン系ブロック共重合体(A)またはオレフィン系共重合体組成物(C)とを、それぞれ別個の押出機で溶融後、二層または三層構造のダイに供給し、接着性樹脂組成物が中間層となるように共押し成形する共押し出し成形法でフィルム状またはシート状に成形してもよく、または予め、

(b)熱可塑性樹脂層と、(a)オレフィン系ブロック共重合体(A)からなる層または(c)オレフィン系共重合体組成物(C)からなる層とをそれぞれ成形し、これらの両層間に接着性樹脂組成物を溶融押出しするサントイッヂラミネート法などが採用できる。

【0145】このような製造方法のうちでは、層間接着力の点で、共押し出し成形法が好ましい。共押し出し成形法としてはフラット・ダイを用いるT-ダイ法とサークル・ダイを用いるインフレーション法とがある。フラット・ダイはブラック・ボックスを使用したシングル・

マニフォールド形式またはマルチ・マニフォールド形式のいずれを用いてもよい。インフレーション法に用いるダイについてもいずれも公知のダイを用いることができる。

【0146】このような積層体における各層の厚さは、用途に応じて適宜決定され得るが、通常、積層体をシートまたはフィルムとして得る場合には、(b)熱可塑性樹脂層は0.01~1mm、接着剤としての接着層は0.005~1mm、(a)オレフィン系ブロック共重合体(A)からなる層または(c)オレフィン系共重合体組成物(C)からなる層は0.01~5mm程度であることが好ましい。

【0147】また本発明に係る積層体では、例えば(a)オレフィン系ブロック共重合体(A)からなる層と(b)熱可塑性樹脂層とから構成される場合には、二層からなる(a)/(b)構造や、(a)層を両側に配した(a)/(b)/(a)の構造や、ポリオレフィン層などのその他の層(x)を有する、(a)/(b)/(x)/(b)/(a)、(x)/(a)/(b)などの構造の積層体であってもよい。

【0148】このような、少なくとも1層が(a)オレフィン系ブロック共重合体(A)からなる層または(c)オレフィン系共重合体組成物(C)からなる層である本発明のフィルムまたはシートは、農業用、ラップ用、シュリンク用、プロテクト用などの用途に特に好適に用いられる。また、このような本発明のフィルムまたはシートは、血漿成分分離膜、水選択透過膜、イオン交換膜、バッテリーセパレータ、光学分割膜などの選択分離膜としても好適に用いることができる。

【0149】さらに本発明のシートまたはフィルムは、マイクロカプセル、P.T.P.包装、ケミカルバルブさらにドラッグデリバリーシステムなどへの応用など多岐の用途にわたって用いることができる。

【0150】

【発明の効果】本発明によれば、ポリオレフィンセグメントおよび官能性セグメントを含むオレフィン系ブロック共重合体を用いた、柔軟性、粘着性、防暑性、耐熱性などの諸特性に優れたフィルムおよびシートを提供することができる。

【0151】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例における、各種物性試験の条件を以下に示す。

1. 初期防暑性: 100ccのビーカーに70ccの水を入れ、その上面を試料フィルムで覆い、50°Cの恒温水槽にビーカーをつけて20°Cの恒温室に24時間静置する。

2. 【0152】この試料フィルムの内面の疊りの程度を目

視により観察し、下記の基準で評価する。

- ：流滴状態で、水滴が認められない
- △：部分的に大粒の水滴がフィルムに付着している
- ×：細かい水滴がフィルムのほぼ全面に付着している

2. 透明性(ヘイズ(%))：試料フィルムを、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて測定する。

3. フィルム引っ張り弾性率：JIS K6781-1 977に準拠し、三化ダンベルを用い、スパン間：30 mm、引っ張り速度：50 mm/minで23°Cにて測定する。

4. 収縮率(%)

標線間100 mm(L₀)となるように、試料フィルムに印をつけて、エアオープンにて100°Cで1時間加熱処理し、処理後の標線間(L)の長さを測定して、以下の式により収縮率を算出する。

$$[0153] \text{収縮率} = (L_0 - L) / L_0 \times 100$$

5. 復元性(%)

1/2インチの突出棒を用い、スピード100 mm/分で、試料フィルムに15 mm変位を与え、その後の試料フィルムの残留歪みを測定し、以下の式により復元性を算出する。

$$[0154] \text{復元性(%)} = [15 \text{ mm} - \text{残留歪み(mm)}] / 15 \text{ mm} \times 100$$

6. 融点(T_m)およびガラス転移温度(T_g)

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度をT_mとする。測定は、試料をアルミバンに詰め、100°C/分で200°Cまで昇温し、200°Cで5分間保持したのち、100°C/分で-150°Cまで降温し、ついで10°C/分で昇温する際の吸熱曲線より求める。

7. 粘弹性(Tan δ)

2 mm厚のシートを作成し、レオメトリック社製の粘弹性試験(型式RDS-2)を用いて、測定温度25°C、周波数10 Hzおよび歪み率1%の条件で行い、損失正接を測定する。

8. 耐傷付き性

試料フィルムを23°Cにて、爪で引っ掻いた後の外観を以下のようにして評価する。

【0155】

- ：傷がほとんどついていない
- △：傷が付いているが目立たない
- ×：傷が付いて目立つ

9. 透湿度

JIS Z0208のカップ法に準じて、温度40°C、相対湿度90%の雰囲気から、透湿面積25 cm²以上の試料フィルムを通して24時間で透過する水蒸気の質量を測定し、試料フィルム1 m²当たりに換算する。なお、水蒸気透過側の雰囲気は吸湿剤で乾燥状態とする。
<フィルムの成形>30 mmの1軸押出機を用いて、ダイス温度230°C、ロール温度40°C、引き取り速度

10

10 m/分で、吐出量を変化させることにより所望の厚みのキャストフィルムを成形する。

【0156】

【調製例1】[固体触媒成分の調製] 250°Cで10時間乾燥したシリカ3.0 gを50 mlのトルエンで懸濁状にした後、0°Cまで冷却した。その後、メチルアルミニオキサンのトルエン溶液(A1 = 1.29 mmol/m¹) 17.8 mlを30分で滴下した。この際、系内の温度を0°Cに保った。引き続き、0°Cで30分間反応させ、次いで30分かけて95°Cまで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60°Cまで降温し、上澄み液をデカンテーション法により除去した。

【0157】このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、トルエン50 mlで再懸濁した。この系内へ、ビス(1-n-ブチル-3-メチルシクロヘキサジェニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr = 0.0103 mmol/m¹) 11.1 mlを20°Cで30分かけて滴下した。次いで80°Cまで昇温し、その温度で2時間反応させた。その後、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより、1 gあたり2.3 mgのジルコニウムを含有する固体触媒を得た。

20

【予備重合触媒の調製】上記で得られた固体触媒4 gを、ヘキサン400 mlで再懸濁した。この系内にトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(1 mmol/m¹) 5.0 mlおよび1-ヘキセン0.36 gを加え、35°Cで2時間エチレンの予備重合を行った。上澄み液を除去した後、ヘキサンで3回洗浄し、固体触媒1 gあたり2.2 mgのジルコニウムを含有し、3 gのポリエチレンが予備重合された予備重合触媒を得た。

30

【オレフィン重合】十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに、精製ヘキサン1リットルと精製1-ヘキセン40 mlを装入し、系内をエチレンで置換した。

40

【0158】次いで系内を60°Cとし、トリイソブチルアルミニウム1.5 mmolおよび上記のように調製した予備重合触媒を、ジルコニウム原子換算で0.24 mg添加した。その後エチレンを導入し、全圧を0.9 MPaとして重合を開始した。その後はエチレンのみを供給し、全圧0.9 MPa、80°Cで1.5時間重合を行った。

50

【0159】重合終了後、ポリマーをろ過し、80°Cで一晩乾燥し、200 gのポリマーを得た。ジルコニウム原子あたりの活性は77 kg/mmol-Zr·hであった。得られたエチレン-1-ヘキセン共重合体の密度は0.925 g/cm³であった。IR分析の結果、1-ヘキセン含量は2.5モル%であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在することが確認された。また、GPCにより測定したMwは144,000であった。

【ポリマー末端の変換】アルゴンを満たしたドライボックス中、100 mlの脱気乾燥テトラヒドロフラン(T

HF) で懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー ($M_w = 144,000$) 20 gを、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン (9-BBN) のTHF溶液 (0.5 M) 2.2 mlを加えた。このスラリーをドライボックス中、55°Cで5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥イソプロパノールで洗浄・減圧乾燥した。

【0160】得られたポリマーのうち、10 gを25 mlの脱気乾燥THF中に加えた。これに室温、窒素雰囲気下で1 mlの水に溶解させた0.2 gのNaOHと、0.3 mlのメタノールとを加えた。次いで0.8 mlの30% H_2O_2 を0°Cで滴下した。これを40°Cで6時間反応させた後、メタノール溶液2リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを100 mlのメタノールで2時間還流させた後、50°Cで8時間減圧下で乾燥した。IR分析の結果、ポリマー末端は、水酸基で修飾され、不飽和結合が存在しないことが確認された。

【0161】[エチレンオキサイド重合] 前記の末端水酸基含有ポリマー1420 gと、EP0791600の32頁に記載された方法と同様にして合成したテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシド { [(Me₂N)₂P = N]₂P⁺OH⁻ } 62 mgとを、温度測定管、圧力計、攪拌装置およびエチレンオキシド導入管を装備した実容積1500 mlのオートクレーブに仕込んだ。その後反応容器内を乾燥窒素で置換し、内容物を125°Cまで昇温して、反応時圧力が0.5 MPa(絶対圧)前後を保つようにエチレンオキシド9.1 gを間欠的に供給しながら同温度で12時間反応させた。その後、残留する未反応のエチレンオキシドを減圧下で留去して、ポリエチレン-O-ポリエチレンオキシドブロック重合体(PEG-O-PEG) 1425 gを得た。

【0162】得られた重合体の、下記式により算出したPEG部の重量平均分子量 (M_{w1}) は500であった。

$$M_{w1} = M_{w1} \cdot (W_1 - W_2) / W_1$$

上記式において、 M_{w1} 、 M_{w2} 、 W_1 および W_2 は、それぞれ以下のとおりである。

【0163】 M_{w1} : PEG部の M_w 。

M_{w2} : PEG部の M_w

W_1 : EG重合に使用したオレフィン重合体の重量

W_2 : ジブロック共重合体の収量

【0164】

【調製例2】[メチルアルミノキサンの真空蒸留] 十分に窒素置換したガラス製フラスコに、ウイトコ社製メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ($A_1 : 1.52$ モル/リットル、 C_{H_2} / A_1 モル比: 2.12) 800 mlを装入した。次いで、フラスコ内の温度を37~40°C、留出温度を27~28.5°Cに一定下、300 mm

Hgにて4時間蒸留し、液部を完全に留出させた。フラスコには乾固した白色のメチルアルミノキサン53.6 gが残った。この固体状のメチルアルミノキサンに、トルエン650 mlを加えて再溶解した。このようにして得られた、蒸留メチルアルミノキサン/トルエン溶液は、 A_1 濃度が1.32モル/リットルの無色透明な均一液であり、 C_{H_2} / A_1 モル比は1.54であった。

【0165】[固体触媒成分(a)の調製] 十分に窒素置換した400 mlの反応器に、シリカ(富士デヴィソン社製F-948、200°Cで4時間乾燥)10 g、トルエン150 mlを仕込み、攪拌しながら0°Cに冷却した。これに前記の蒸留メチルアルミノキサン/トルエン溶液 ($A_1 : 1.32$ モル/リットル) を、 A_1 原子に換算して67ミリモル窒素雰囲気下に1時間かけて滴下した。次いで、この温度で30分間、さらに95°Cで4時間反応させた。反応系を放冷し、60°Cになった時点で上澄み液をデカントーションによって除去し、室温下にトルエン150 mlで3回洗浄した後、全容量が150 mlとなるようにトルエンで再懸濁した。この結果、シリカ1 gに対して A_1 を5.5ミリモル有する固体触媒成分(a)を得た。

【0166】[固体触媒成分(b)の調製] 十分に窒素置換した200 mlの反応器に、前記の固体触媒成分(a)を A_1 原子に換算して9ミリモル、トルエンに溶解させたrac-ジメチルシリルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドを Zr 原子換算で0.03ミリモル加えて5分間攪拌した。次いで、ヘキサン100 mlを加え、トリイソブチルアルミニウムを1.5ミリモル加えて5分間攪拌した後、プロピレンガス(1.6リットル/h)を20°Cで2時間流通させ、プロピレンの予備重合を行った。上澄み液をデカントーションによって除去し、ヘキサン150 mlで3回洗浄し、デカンで再懸濁した。このようにして得られた固体触媒成分(b)のシリカ1 g当たりには、 Zr が0.0091ミリモル、 A_1 が5.0ミリモル担持されており、ポリプロピレンが3 g予備重合されていた。

【0167】[バルク重合] 十分に窒素置換した2リットルのオートクレーブに、プロピレン400 g、エチレン6リットルを仕込み、50°Cに昇温してトリイソブチルアルミニウム1.0ミリモル、固体触媒成分(b)を Zr 原子換算で0.0005ミリモルを加え、60°Cで1時間重合を行った。得られたポリマーは133.5 gであり、活性は26.7 kg/mmol-Zr·hであった。このポリマーの融点(T_m)は131°C、 M_w は200,900であった。IR分析の結果、エチレン含有量は2.1モル%であり、ポリマー末端に不飽和結合が存在することが確認された。

【0168】[ヒドロホウ素化] アルゴンを満たしたドライボックス中、100 mlの脱気乾燥THFで懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー ($M_w = 200,900$)

0) 20 gを、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBNのTHF溶液(0.5M)1.6mlを加えた。このスラリーをドライボックス中、55°Cで5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥イソプロパノールで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するプロビレン系共重合体(rPP-B)を得た。

[0169] [ブチルアクリレート重合] 密閉したフラスコに前記の末端ホウ素含有rPP 20 gを入れ、乾燥BA(ブチルアクリレート)9.8 g、THF 80 mlを加えて懸濁させたあと、1.0 mlの乾燥酸素を吹き込むことにより反応を開始した。続いて室温で3時間攪拌した後、100 mlのメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、ヘブタンで抽出分取し、不溶成分としてrPP-O-ポリブチルアクリレートジブロック共重合体(rPP-O-PBA)を得た。

[0170] 得られた重合体の、下記式により算出したPBA部の重量平均分子量(Mw₁)は5,000であった。

$$Mw_1 = Mw_1 \cdot (W_1 - W_2) / W_1$$

上記式において、Mw₁、Mw₂、W₁およびW₂は、それぞれ以下のとおりである。

[0171] Mw₁ : rPP部のMw、

Mw₂ : PBA部のMw

W₁ : BA重合に使用したrPP-Bの重量

W₂ : ジブロック共重合体の収量

[0172]

[調製例3] [触媒の予備活性化] 窒素置換を十分行ったガラス容器に、(N-t-ブチルアミド)(テトラメチル-*n*³-シクロヘンタジエニル)ジメチルシランチタンジクロライドをチタン原子が0.023 mmolとなるように秤量し、これにトリフェニルメチルベントキスベンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液をホウ素原子が0.14 mmolとなるように加えた。これに適当量のトルエンを添加して全量を50 mlとし、チタン濃度が0.00046 mmol/mlである触媒溶液を調製した。

[0173] [オレフィン重合] 十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに、精製ヘブタン750 mlと精製1-オクテン25 mlを装入し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を60°Cとし、トリソブチルアルミニウム0.375 mmolおよび上記のように調製した予備活性化触媒を、チタン原子あたり0.00075 mmol添加した。

[0174] その後エチレンを導入し、全圧を0.9 MPaとして重合を開始した。その後はエチレンのみを供給し、全圧を0.9 MPa、温度を70°Cに保って20分間重合を行った。所定時間経過したところでイソブロパノールを添加して反応を停止した。脱圧後ポリマー溶

液を取り出して4リットルのメタノール中に移し、十分攪拌した。固体部をろ過により採取し、メタノールで洗浄した後、窒素流通下、120°C、500 mmHgで12時間乾燥した。

[0175] 以上のようにして得られた共重合体は37.4 gであり、活性は150 kg/mmol-Zr·hであった。この共重合体のIR分析の結果、1-オクテン含量は9.3 mol%であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在することが確認された。また極限粘度

[η]は2.30 dl/gであり、Mwは205,400であった。

[0176] [ヒドロホウ素化] アルゴンを満たしたドライボックス中、100 mlの脱気乾燥THFで懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー(Mw=205,400)

0) 20 gを、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBNのTHF溶液(0.5M)1.6 mlを加えた。このスラリーをドライボックス中、55°Cで5時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥イソプロパノールで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン-オクテン-ゴム(EOR-B)を得た。

[0177] [MMA重合] 密閉したフラスコに前記のEOR 20 gを入れ、乾燥MMA(メタクリル酸メチル)7.5 g、THF 80 mlを加えて懸濁させたあと、1.0 mlの乾燥酸素を吹き込むことにより反応を開始した。続いて室温で2時間攪拌した後、100 mlのメタノールを加えて反応を停止させた。析出したポリマーはソックスレー抽出器により窒素雰囲気下、24時間かけてアセトン、ヘブタンで抽出分取し、不溶成分としてEOR-b-ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体(EOR-O-PMMA)を得た。

[0178] 得られた重合体の、下記式により算出したPMMA部の重量平均分子量(Mw₁)は5,000であった。

$$Mw_1 = Mw_1 \cdot (W_1 - W_2) / W_1$$

上記式において、Mw₁、Mw₂、W₁およびW₂は、それぞれ以下のとおりである。

[0179] Mw₁ : EOR部のMw、

Mw₂ : PMMA部のMw

W₁ : MMA重合に使用したEOR-Bの重量

W₂ : ジブロック共重合体の収量

[0180]

[調製例4] [触媒の予備活性化] 窒素置換を十分行ったガラス容器に、ビス(1,3-ジメチルシクロヘンタジエニル)ジルコニウムジクロリド10.0 mgを秤量し、これにメチルアルミニノキサンのトルエン溶液をアルミニウム原子が17.2 mmolとなるように加え、23°Cで15分間超音波照射を行った。次いで適当量のトルエンを添加して全体を50 mlとし、これを触媒溶液とした。

[0181] [エチレン-ノルボルネン共重合] 十分に

窒素置換した内容積 1 リットルのステンレス製オートクレーブに、室温、窒素雰囲気下でノルボルネンを 20 g 含むシクロヘキサン溶液 600 ml を装入した。次いで、トリイソブチルアルミニウム 0.6 mmol を添加し、系内をエチレンで置換した。

【0182】つづいてエチレンで加圧し、さらに昇温し、系内の温度が 70 °C、全圧が 0.7 MPa とした。そこで上記のように調製した触媒溶液 12.8 ml を反応器内へ加圧窒素を用いて圧入し、重合を開始した。その後はエチレンのみを供給し、全圧 0.7 MPa、70 °C で 5 分間重合を行った。重合開始から 5 分後、イソブチルナール 5 ml を加圧窒素を用いて反応器内へ圧入して、重合反応を停止させた。

【0183】脱圧後ポリマー溶液を取り出し、水 1 リットルに対し濃塩酸 5 ml を添加した水溶液と該ポリマー溶液とを、1:1 の割合でホモミキサーを用いて強攪拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後水相を分離除去し、さらに水洗を 2 回行って重合液相を精製分離した。次いで、精製分離した重合液を 3 倍量のアセトンと強攪拌下で接触させ、共重合体を析出させた後、固体部（共重合体）をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらにポリマー中に残存する未反応のノルボルネンを抽出するため、この固体部を 40 g / リットルとなるようにアセトン中に投入して、抽出操作を 60 °C で 2 時間行った。抽出処理後固体部をろ過により採取し、窒素流通下、130 °C、350 mmHg で 12 時間減圧乾燥した。

【0184】このようにして得られたエチレン-ノルボルネン共重合体の収量は 25.7 であった。したがって触媒活性は 41.8 kg/mmol-Zr·h であった。IR 分析の結果、ノルボルネン含量は 8.5 モル% であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在することが確認された。また、GPC 測定の結果、Mw は 140,000 であった。

【0185】[ポリマー末端の変換] アルゴンを満たしたドライボックス中、100 ml の脱気乾燥 THF で懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー ($M_w = 140,000$) 20 g を、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBN の THF 溶液 (0.5 M) 2.3 ml を加えた。このスラリーをドライボックス中、55 °C で 5 時間攪拌した後に濾過し、脱気乾燥イソブチルナールで洗浄・減圧乾燥することで、末端にホウ素を有するエチレン-ノルボルネン-ゴム (C2/NBR) を得た。

【0186】得られた末端ホウ素含有 C2/NBR 10 g を脱気乾燥 THF 50 ml で懸濁させ、窒素雰囲気下、0.2 g の NaOH を含有する水溶液 1.0 ml とメタノール 0.3 ml を加えた。0 °C に冷却して H2O2 (30%) 水溶液 0.8 ml を滴下し、40 °C で 6 時間反応させた後、メタノール 100 ml を加えて反応を停止した。得られたポリマーを濾別し、100 ml のメタ

ノール中で 2 時間加熱還流させた後、再び濾別した。これを 50 °C で 8 時間減圧乾燥させた。メタノール溶液 2 リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させて、末端 OH 基含有 C2/NBR を得た。

【0187】[カブロラクトン重合] 前記の末端 OH 基含有ポリマー 3.5 g をドライボックス中、乾燥トルエンで懸濁させた。これに過剰の n-ブチルリチウムを加え、12 時間攪拌した後、濾過・トルエン洗浄を繰り返して対応するリチウムアルコキシドを得た。この固体をトルエンでリスラリーし、3 当量のジエチルアルミニウムクロリドを加えて 12 時間反応させることにより C2/NBR-アルミニウムアルコキシド (C2/NBR-OA1Et2) を得た。トルエンおよびヘキサンで洗浄・濾過した後、このポリマーをトルエン 80 ml で懸濁させ、精製カブロラクトン 2.3 g を加えて室温で 2 時間反応させた。メタノール 100 ml を加えて反応を停止した後、酸性メタノール中でポリマーを析出させ、ソックスレー抽出器を用いて可溶部をアセトンで抽出除去することにより、C2/NBR-b-ポリカブロラクトンジブロック共重合体 (C2/NBR-O-PCl) を得た。

【0188】得られた重合体の、下記式により算出した PCL 部の重量平均分子量 (M_w) は 5,000 であった。

$$Mw_1 = Mw_2 \cdot (W_2 - W_1) / W_1$$

上記式において、 Mw_1 、 Mw_2 、 W_1 および W_2 は、それぞれ以下のとおりである。

【0189】 Mw_1 : C2/NBR 部の Mw 、

Mw_2 : PCL 重合部の Mw

W_1 : カブロラクトン重合に使用した末端 OH 基含有 C2/NBR の重量

W_2 : ジブロック共重合体の収量

【0190】

【調製例 5】[プロピレン・ブテン・エチレン共重合体の調製] 減圧乾燥および窒素置換してある 1.5 リットルのオートクレーブに、常温でヘプタンを 675 ml 加え、続いてトリイソブチルアルミニウムの 1.0 ミリモル / ml トルエン溶液をアルミニウム原子に換算してその量が 0.3 ミリモルとなるように 0.3 ml 加え、攪拌下にプロピレンを 28.5 リットル (25 °C、1 気圧)、1-ブテンを 10 リットル (25 °C、1 気圧) 挿入し、昇温を開始し 60 °C に到達させた。その後、系内をエチレンで 6.0 kg/cm2G となるように加圧し、公知の方法で合成した rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (0.0001 mM / ml) を 7.5 ml、(トリフェニルカルベニウムテトラ (ベンタフルオロフェニル) ポレート) のトルエン溶液 (0.001 mM / ml) を 2.3 ml 加え、プロピレンとエチレンと 1-ブテンの共重合を開始させた。この時の触媒濃度

は、全系に対してrac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドが0.001ミリモル/リットル、トリフェニルカルベニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)ボレートが0.003ミリモル/リットルであった。

【0191】重合中、エチレンを連続的に供給することにより、内圧を6.0 kg/cm²Gに保持した。重合を開始して15分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液に対して、「水1リットルに對して濃塩酸5mlを添加した水溶液」を1:1の割合で用いてこのポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去し、さらに蒸留水で2回洗浄し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。窒素流通下、130°C、350 mmHgで12時間乾燥した。以上のようにして得られたプロピレン・ブテン・エチレン共重合体の収量は24gであり、135°Cデカリン中で測定した極限粘度[η]は1.9 dl/gであり、ガラス転移温度Tgは-31°Cであり、融解熱量は49 J/gであり、エチレン含量は10モル%であり、ブテン含量は19モルであり、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)は2.4であった。

【0192】

【調製例6】[触媒の予備活性化]窒素置換を十分行ったガラス容器に、(N-t-ブチルアミド)(テトラメチル-η³-シクロヘンタジエニル)ジメチルシランチタンジクロライドをチタン原子が0.023 mmolとなるように秤量し、これにトリフェニルメチルベンタキスベンタフルオロフェニルボレートのトルエン溶液をホウ素原子が0.69 mmolとなるように加えた。これに適当量のトルエンを添加して全量を50mlとし、チタン濃度が0.00046 mmol/mlである触媒溶液を調製した。

【0193】[オレフィン重合]十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに、精製ヘプタン750mlと精製1-オクテン50mlを装入し、系内をエチレンで置換した。次いで系内を60°Cとし、トリソブチルアルミニウム0.375 mmolおよび上記のように調製した予備活性化触媒を、チタン原子あたり0.00075 mmol添加した。

【0194】その後エチレンを導入し、全圧を0.9 MPaとして重合を開始した。その後はエチレンのみを供給した。重合中に温度の急激な上昇が見られたので、エチレン供給を止めて温度が70°Cまで下がるのを待つという操作を2回行った。重合は、全圧を0.5 MPaから0.9 MPaの範囲、温度を70°Cから85°Cの範囲

で6分間重合を行った。

【0195】所定時間経過したところでイソプロパノールを添加して反応を停止した。脱圧後ポリマー溶液を取り出し、4リットルのメタノール中に移し、十分攪拌した。固体部をろ過により採取し、メタノールで洗浄した後、窒素流通下、120°C、500 mmHgで12時間乾燥した。以上のようにして得られた共重合体は47.5gであり、活性は630 kg/mmol-Zr·hであった。この共重合体のIR分析の結果、オクテン含量は18.6モル%であり、ポリマー末端には不飽和結合が存在することが確認された。また極限粘度[η]は1.49 dl/gであり、Mwは115,700であった。

【ヒドロホウ素化】アルゴンを満たしたドライボックス中、100mlの脱気乾燥THFで懸濁させた前記の末端不飽和ポリマー(Mw=115,700)20gを、磁気攪拌子を備えたガラスフラスコに入れ、9-BBNのTHF溶液(0.5M)2.8mlを加えた。このスラリーをドライボックス中、55°Cで5時間攪拌した後、濾過し、脱気乾燥イソプロパノールで洗浄・減圧乾燥した。

【0196】得られたポリマーのうち、10gを25mlの脱気乾燥THF中に加えた。これに室温、窒素雰囲気下で1mlの水に溶解させた0.2gのNaOHと0.3mlのメタノールとを加えた。次いで0.8mlの30%H₂O₂を0°Cで滴下した。これを40°Cで6時間反応させた後、メタノール溶液2リットル中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを100mlのメタノールで2時間還流させた後、50°Cで8時間減圧下で乾燥した。IR分析の結果、ポリマー末端は、水酸基で修飾され、不飽和結合が存在しないことが確認された。

【0197】[エチレンオキサイド重合]前記の末端水酸基含有ポリマー574gとテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシドの使用量を31mgとし、温度測定管、圧力計、攪拌装置およびエチレンオキシド導入管を装備した実容積1500mlのオートクレーブに仕込んだ。その後反応容器内を乾燥窒素で置換し、内容物を125°Cまで昇温して、反応時圧力が0.5 MPa(絶対圧)前後を保つようにエチレンオキシド29gを間欠的に供給しながら同温度で12時間反応させた。その後、残留する未反応のエチレンオキシドを減圧下で留去して、エチレン/オクテン共重合体とポリエチレンオキシドとのブロック重合体(EOR-O-PEG)を599gを得た。

【0198】得られた重合体の、下記式により算出したPEG部の重量平均分子量(Mw₁)は5,000であった。

$$Mw_1 = Mw_1 \cdot (W_1 - W_2) / W_1$$

上記式において、 M_{w1} 、 M_{w2} 、 W_1 および W_2 は、それそれ以下のとおりである。

【0199】 M_{w1} ：EOR部の M_w

M_{w1} ：PEG部の M_w

W_1 ：EG重合に使用したオレフィン重合体の重量

W_2 ：ジブロック体の収量

【0200】

【実施例1】上記調製例1で得られたブロック共重合体(PO部が、エチレン含量：97.5モル%、ヘキセン含量：2.5モル%、 $M_w = 144,000$ のエチレン-1-ヘキセン共重合体、f部がエーテル基、R部がエチレンオキシド($M_w = 500$))のフィルム成形を行い、フィルム厚60 μm のフィルムを得た。得られたフィルムについて、防暑性および透明性を評価した。評価結果を以下に示す。

【0201】防暑性：○

透明性：1.5%

【0202】

【実施例2】上記調製例2で得られたブロック共重合体(PO部が、ブロビレン含量：97.9モル%、エチレン含量：2.1モル%、 $M_w = 200,900$ のブロビレン-エチレンランダム共重合体、f部がエーテル基、R部がポリブチルアクリレート($M_w = 5,000$))のフィルム成形を行い、フィルム厚20 μm のフィルムを得た。得られたフィルムについて、柔軟性および復元性を評価した。評価結果を以下に示す。

【0203】柔軟性：引っ張り弾性率250 MPa

耐熱性：融点：130°C

復元性：75%

【0204】

【実施例3】上記調製例2で得られたブロック共重合体(PO部が、ブロビレン含量：97.9モル%、エチレン含量：2.1モル%、 $M_w = 200,900$ のブロビレン-エチレンランダム共重合体、f部がエーテル基、R部がポリブチルアクリレート($M_w = 5,000$))80重量部と、上記調製例5で得られたブロビレン・ブテン・エチレンランダム共重合体20重量部とを、200°Cで溶融混練したのち、フィルム成形を行い、フィルム厚20 μm のフィルムを得た。得られたフィルムについて、柔軟性、耐熱性および復元性を評価した。評価結果を以下に示す。

【0205】柔軟性：引っ張り弾性率150 MPa

耐熱性：融点：128°C

復元性：73%

【0206】

【実施例4】上記調製例2で得られたブロック共重合体(A-1)(PO部が、ブロビレン含量：97.9モル%、エチレン含量：2.1モル%、 $M_w = 200,900$

0のブロビレン-エチレンランダム共重合体、f部がエーテル基、R部がポリブチルアクリレート($M_w = 5,000$)と、エチレン・酢酸ビニル共重合体(MFR: 2.5 g/10分、酢酸ビニル含有量：25重量%、以下「EVA」という)とを用いて、下記条件で3層フィルムを成形した。

＜成形条件＞

フィルム構成(各層の膜厚(μm))

: A-1/EVA/A-1 = 10/5/10

押出機：30mmφ押出機 200°C(EVA用)

40mmφ押出機 200°C(A-1用)

得られたフィルムについて、柔軟性および復元性を評価した。評価結果を以下に示す。

【0207】柔軟性：引っ張り弾性率180 MPa

復元性：73%

【0208】

【実施例5】上記調製例3で得られたブロック共重合体(PO部がエチレン含量：90.7モル%、1-オクテン含量：9.3モル%、 $M_w = 205,400$ のエチレン-1-オクテンゴム、f部がエーテル基、R部がポリメチルメタクリレート($M_w = 5,000$))のフィルム成形を行い、フィルム厚20ミクロンのフィルムを得た。得られたフィルムについて、透明性および熱収縮率を評価した。評価結果を以下に示す。

【0209】透明性：0.9%

収縮率：10%

【0210】

【実施例6】上記調製例4で得られたブロック共重合体(PO部が、エチレン含量：91.5モル%、ノルボルネン含量：8.5モル%、 $M_w = 140,000$ のエチレン-ノルボルネンランダム共重合体、f部がエステル基、R部がカブロラクトン開環重合体($M_w = 5,000$))のフィルム成形を行い、フィルム厚20ミクロンの耐傷付き性、粘着性を評価した。評価結果を以下に示す。

【0211】耐傷付き性：○

粘着性： $\tan \delta (25^\circ\text{C}) = 0.2$

【0212】

【実施例7】上記調製例6で得られたブロック共重合体(PO部がエチレン含量：81.4モル%、オクテン含量：18.6モル%、 $M_w = 115,700$ のエチレン-オクテンランダム共重合体、f部がエステル基、R部がポリエチレンオキシド($M_w = 5,000$))のフィルム成形を行い、フィルム厚20ミクロンのフィルムを得た。得られたフィルムについて透明性、透湿性を評価した。評価結果を以下に示す。

【0213】透明性：0.5%

透湿度：1500 g/m²

フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁷	識別記号	F I	マークド(参考)
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	
101/00		101/00	
(72)発明者 太田誠治	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井	化学株式会社内	
山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井			
化学株式会社内			
(72)発明者 神田拓	千葉県千葉市花見川区幕張本郷3-8-1		
山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井	-106		
化学株式会社内			
(72)発明者 丹淳二	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井	化学株式会社内	
山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井			
化学株式会社内			
(72)発明者 昇忠仁	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井	化学株式会社内	
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井			
化学株式会社内			
(72)発明者 金子英之	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井	化学株式会社内	
浜俊一			
千葉県千葉市花見川区幕張本郷3-8-1			
-106			
(72)発明者 古城真一	千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井	化学株式会社内	
柏典夫			
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井			
化学株式会社内			

This Page Blank (uspto)